ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

127. BAND

FÜNFTES UND SECHSTES HEFT

MIT 12 ABBILDUNGEN IM TEXT

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1944

Z. anal. Chem.

Band 127

Inhaltsverzeichnis

Heft 5 u. 6

Originalabhandlungen

Seite

Sarudi (v. Stetina), I., Die Trennung des Kupfers vom Cadmium mit Natriumthiosulfat 161

Papp, S., Ein modifiziertes Verfahren zur genauen Bestimmung der freien Kohlensäure in Wasser 167

Ripan, Raluca und **Popper, E.,** Analytische Untersuchungen über das ThalliumI-Ion. Konduktometrische Bestimmung des ThalliumI-Ions als Thalliumhalogenid. III. Mitteilung 173

Ripan, Raluca und **Popper, E.,** Analytische Untersuchungen über das ThalliumI-Ion. Konduktometrische Bestimmung des ThalliumI-Ions als Thallium-CalciumeisenII-cyanid. IV. Mitteilung . . . 177

Plank, J., Filterstäbchen in der qualitativen Analyse 180

Szabó, Z. und **Soos, Ilona,** Beiträge zur Gasanalyse. IV. Die Bestimmung des Sauerstoffs 181

Soos, Ilona, Beiträge zur Gasanalyse. V. Weitere Anwendungen des Druckverfahrens 188

Szabó, Z., Beiträge zur Gasanalyse. VI. Oxydimetrische Ausführung der Winklerschen Sauerstoffbestimmung 192

Schulek, E., Praktische Winke zur Ausführung titrimetrischer Bestimmungen 196

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Laboratoriumsgeräte (G. Valensi. R. H. Crist und F. B. Brown. L. Williams und A. H. Wilson Busby. L. S. Echols jun. M. A. Smith und F. L. Hayes. C. H. Townes. H. K. Alber. A. Knoll und J. Schukal. E. P. Barrett und W. F. Holbrook. J. S. Blair. A. V. Grosse. W. N. Ipatjew und A. V. Grosse. H. J. Hall und G. B. Bachman. A Klemenc. A. Stock. H. Kühne und A. Bellmann. J. Haller. W. H. Albrecht. P. H. Prausnitz. H. Hillemann. H. A. Wihelm. W. Mac Nevin und H. S. Clark. K. R. More, R. F. Humphreys und W. W. Watson. P. A. Anderson. G. Atchison und D. O. Holland. H. Siebert und T. Langer) [mit 5 Abbildungen] . . 197

Ultrazentrifuge (The Svedberg) 202

Ultrafiltration, Dialyse (H. Duclaux und M. Amat. A. Dobry. P. Gibert und A. Durand-Gasselin) 202

Apparate zur Gasanalyse (E. C. Ward. Power Patents Co. J. D. Morgan und A. S. Sullivan. T. C. Sutton. A. Romwalter. W. J. Huff) 202

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Bestimmung einzelner Elemente in organischen Verbindungen (S. Natelson und E. B. Conner. S. Natelson, S. St. Brodie und E. B. Conner. D. Millin. A. K. Parpart und A. J. Dziemian. V. A. Aluise. G. H. Young. E. P. Clark. A. Friedrich. R. B. Bradstreet. Ch. W. Beazley. R. H. Kimball und L. E. Tufts) [mit 7 Abbildungen] 204

Fortsetzung III. Umschlagseite

Die Trennung des Kupfers vom Cadmium mit Natriumthiosulfat.

Von

Dipl.-Ing.-Chemiker **Imre Sarudi (v. Stetina).**

Mitteilung aus der Königlich Ungarischen landwirtschaftlich-chemischen und Paprika-Versuchsstation in Szeged (Ungarn).
(Leiter: Königlicher Oberdirektor István Szanyi.)

[Eingegangen am 21. April 1943.]

Versetzt man eine Kupferlösung mit Natriumthiosulfat, so entsteht zunächst farbloses Natrium-KupferI-thiosulfat, woraus sich nach Ansäuern und Kochen der Lösung ein schwerer, schwarzer Niederschlag von KupferI-sulfid abscheidet.

$$2\,CuSO_4 + 2\,Na_2S_2O_3 = Cu_2SO_4 + Na_2SO_4 + Na_2S_4O_6$$

$$Cu_2SO_4 + 2\,Na_2S_2O_3 = Na_2[Cu_2(S_2O_3)_2] + Na_2SO_4 \text{ (farblos)}$$

$$Na_2[Cu_2(S_2O_3)_2] \xrightarrow{\text{Kochen}} Cu_2S + S + SO_2 + Na_2SO_4.$$

Enthielt die Lösung neben Kupfer auch Cadmium, so verbleibt Cadmium in der Lösung und kann im Filtrat des KupferI-sulfids bestimmt werden. Diese Trennungsart der beiden genannten Metalle wurde zuerst von G. Vortmann[1]) empfohlen. Auf Grund meiner Beobachtungen lassen sich aber größere Kupfer- und Cadmiummengen nach der Thiosulfatmethode in einem Arbeitsgang vollständig nicht trennen. Das KupferI-sulfid enthält dann immer beträchtliche Cadmiummengen, so daß es umgefällt werden muß. Der Niederschlag fällt um so reiner aus, je mehr Schwefelsäure zum Ansäuern der Natrium-KupferI-thiosulfatlösung angewendet wird, ist aber niemals cadmiumfrei. Daß der einmal gefällte Kupferniederschlag Cadmium enthält, läßt sich so beweisen, daß man das Sulfid zu Oxyd verglüht und aus der Lösung der Pyrosulfatschmelze des Oxyds das Kupfer elektrolytisch fällt. In dem kupferfreien Elektrolyten kann das Cadmium mit Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden.

Der Arbeitsgang, den ich bei meinen Beleganalysen befolgt habe, ist folgender:

Die etwa 100 *ccm* betragende, schwach schwefelsaure Lösung der beiden Metalle wird in einem 400—500 *ccm* fassenden Becherglas bis

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **20**, 416 (1881) und A. Orlowski, diese Ztschrft. **21**, 215 (1882).

zur vollständigen Entfärbung mit einer 10—20%igen Natriumthiosulfatlösung versetzt und sodann mit 12 *ccm* Schwefelsäure (1:1) angesäuert. Man erhitzt unter häufigem Umrühren zum Sieden, bedeckt das Gefäß mit einem Uhrglas und kocht etwa 15 Min. lebhaft, bis nach dem Kochen die über dem Niederschlag befindliche Lösung ganz klar geworden ist. Nach einigen Minuten filtriert man durch ein „Schwarzband"-Filter (Schleicher & Schüll) in eine Jenaer Abdampfschale. Den Niederschlag wäscht man mit heißem Wasser einigemale aus. Fällen, Filtrieren und Waschen nehmen etwa ½ Stde. in Anspruch. Den Niederschlag bringt man sodann samt Filter in einen Quarztiegel und verglüht das Sulfid zu Oxyd. Das durch Cadmium verunreinigte Oxyd schließt man in dem bedeckten Tiegel mit der 10fachen Menge Kaliumpyrosulfat auf. Der Aufschluß ist in einigen Minuten vollendet. Nach dem Erkalten spritzt man den Tiegeldeckel mit wenig heißem Wasser in den Tiegel ab, übergießt die Schmelze mit heißem Wasser und stellt den Tiegel auf das Wasserbad. Nach 1½ Stdn. lockert sich die Salzmasse so weit auf, daß sie in ein Becherglas übergespült werden kann. (Benutzte man zum Aufschluß einen schon etwas angegriffenen Quarztiegel, so bleibt meistens ein aus Kieselsäure bestehender weißer Löserückstand zurück, der abfiltriert wird.) Das Kupfer wird sodann in der oben beschriebenen Weise mit Natriumthiosulfat ein zweites Mal gefällt, das cadmiumfreie Kupfersulfid zu Oxyd verglüht und dieses gewogen. (Siehe die „Bemerkungen" weiter unten.)

Die vereinigten Filtrate enthalten das Cadmium. Es fällt aber bei weiterer Behandlung dieser Lösung feinverteilter, unfiltrierbarer Schwefel[1]) aus, der bei der Cadmiumbestimmung sehr lästig wäre.

Zur Entfernung des Schwefels aus dem Filtrat des Kupfersulfids dampft man die 250—300 *ccm* betragende klare (höchstens etwas trübe) Lösung in einer Jenaer Glasschale zur Trockne ein. Die mit einem Uhrglas bedeckte Schale erwärmt man sodann mit einer kleinen Flamme auf einem Asbestdrahtnetz, bis die Schwefelsäure, die den hauptsächlich aus Schwefel bestehenden Eindampfrückstand befeuchtet, eben zu sieden beginnt. Man nimmt nun die Schale ab und gibt nach 1—2 Min. durch den Schalenausguß etwa 10 *ccm* Wasser zu. Das Uhrglas wird abgespritzt und die Lösung mit einem Glasstab aufgerührt. Der Schwefel liegt jetzt schon grob krystallin vor; die Lösung ist aber noch getrübt von geringen Mengen kolloidem Schwefel. Diese Schwefeltrübe wird beseitigt, indem man die Glasschale auf das siedende Wasserbad stellt und nach einigen Minuten — sobald die Lösung Wasserbadtemperatur angenommen hat — unter Umrühren 8—10 *ccm* gesättigtes Bromwasser auf einmal zugibt. Der wenige kolloide Schwefel oxydiert sich augenblicklich. Nach etwa

[1]) Aus den Polythionsäuren.

¼ Stde. langem Erwärmen auf dem Wasserbad ist das überschüssige Brom vertrieben. Den Schaleninhalt filtriert man durch ein kleines Filter. Der grobkrystallinische Schwefel läßt sich vorzüglich abfiltrieren und das Filtrat ist vollkommen blank. Das Filter wird mit heißem Wasser mehrmals ausgewaschen.

Das Cadmium wird zweckmäßig als CdS oder als $CdNH_4PO_4 . H_2O$ bestimmt. Bei der Bestimmung als CdS verdünnt man soweit, daß 100 *ccm* der Lösung nicht wesentlich mehr als 0,02 *g* Cadmium und etwa 3 *ccm* konz. Schwefelsäure enthalten. (12 *ccm* konz. Säure enthält die Lösung schon von der zweimaligen Kupferfällung her). In die bis zum Sieden erhitzte Lösung wird bis zum Abkühlen Schwefelwasserstoff eingeleitet, der Niederschlag in einem Schottschen Filtertiegel 1 G 4 gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen bei 100° als CdS gewogen. Will man das Cadmium als $CdNH_4PO_4 . H_2O$ bestimmen, so fällt man es zuerst als Sulfid. Die unmittelbare Fällung aus der stark schwefelsauren und mit Ammoniak neutralisierten Lösung als Cadmiumammoniumphosphat wäre wegen der entstehenden großen Mengen von Ammoniumsulfat unzweckmäßig. Die etwa 400 *ccm* betragende, bis zum Sieden erhitzte Lösung wird bis zum Erkalten mit Schwefelwasserstoff gesättigt, durch ein Papierfilter (Schleicher & Schüll Nr. 595) filtriert und mit kaltem Wasser gewaschen. Der Niederschlag wird dann in heißer Salzsäure (1:1) auf dem Filter gelöst, das Filter mit heißem Wasser ausgewaschen und die Cadmiumlösung zur Trockene eingedampft. Die Bestimmung geschieht auf folgende Weise:

Die 100 *ccm* betragende, neutrale oder ganz schwach saure Lösung wird mit der 15fachen Menge (im Vergleich zu der Menge des Cadmiums) Diammoniumphosphat (in 20 *ccm* Wasser gelöst) versetzt und die Lösung umgerührt. Am Tage darauf filtriert man durch einen Schottschen Filtertiegel 1 G 4 und spült den Niederschlag mittels mit Cadmiumammoniumphosphat gesättigten Wassers in den Tiegel. Man wäscht 3mal mit je 5 *ccm* kaltem Wasser, zuletzt 2mal mit je 5 *ccm* starkem Alkohol und mit ebensoviel Äther. Getrocknet wird bei 100°, gewogen als $CdNH_4PO_4 . H_2O$. (Siehe die „Bemerkungen" weiter unten.)

Kleinere Cadmiummengen (0,01 *g* und weniger) werden aus einer 25—30 *ccm*[1]) betragenden Lösung gefällt und mit entsprechend weniger Wasser, Alkohol und Äther gewaschen als oben angegeben ist.

Die Resultate der Trennung größerer Kupfer- und Cadmiummengen enthält Tabelle I (S. 164).

Liegen kleinere Mengen der beiden Metalle nebeneinander vor — bis 0,05 *g* Kupfer und Cadmium —, so gelingt die Trennung in einem

[1]) Beträgt die Cadmiummenge in 100 *ccm* Lösung 0,01 *g*, so wird der Niederschlag erst nach zweitägigem Stehen krystallinisch.

Arbeitsgang. Die Fällung von Cu_2S wird wie oben ausgeführt. Das KupferI-sulfid fällt cadmiumfrei aus und braucht nicht umgefällt zu werden. Die Bestimmung des Cadmiums geschieht am bequemsten als CdS, indem man das von Schwefel befreite Filtrat des Sulfids auf 200 *ccm* verdünnt und die Bestimmung wie oben ausführt. Die Ergebnisse der Trennungen kleinerer Kupfer- und Cadmiummengen enthält Tabelle II.

Tabelle I.

Trennung größerer Kupfer- und Cadmiummengen mit Natriumthiosulfat. Die Trennung ist in einem Arbeitsgang nicht ausführbar. Das unreine KupferI-sulfid wurde zu KupferII-oxyd verglüht, mit $K_2S_2O_7$ aufgeschlossen und die Fällung wiederholt. Bestimmung des Kupfers als CuO, Bestimmung des Cadmiums teilweise als CdS, teilweise als $CdNH_4PO_4.H_2O$.

Berechnet Cu *g*	Gefunden Cu *g*	Differenz *mg*	Berechnet Cd *g*	Gefunden Cd *g*	Differenz *mg*
0,1037	0,1039	+0,2	0,1037	—	—
0,0980	0,0978	—0,2	0,0897	0,0896	—0,1
0,0980	0,0982	+0,2	0,2108	0,2109	+0,1
0,0980	0,0978	—0,2	0,2106	—	—
0,0980	0,0977	—0,3	0,2102	0,2100	—0,2
0,0492	0,0492	±0	0,2090	0,2088	—0,2
0,0980	0,0976	—0,4	0,0383	0,0381	—0,2
0,1037	0,1041	+0,4	0,0901	0,0903	+0,2

Tabelle II.

Trennung kleinerer Kupfer- und Cadmiummengen mit Natriumthiosulfat. Bestimmung des Kupfers als CuO, Bestimmung des Cadmiums als CdS. Die Trennung ist in einem Arbeitsgang ausführbar.

Berechnet Cu *g*	Gefunden Cu *g*	Differenz *mg*	Berechnet Cd *g*	Gefunden Cd *g*	Differenz *mg*
0,0103	0,0101	—0,2	0,0105	0,0103	—0,2
0,0103	0,0105	+0,2	0,0105	0,0100	—0,5
0,0205	0,0204	—0,1	0,0210	0,0212	+0,2
0,0411	0,0411	±0	0,0418	0,0421	+0,3
0,0411	0,0413	+0,2	0,0418	0,0416	—0,2
0,0514	0,0513	—0,1	0,0523	0,0527	+0,4
0,0514	0,0518	+0,4	0,0523	0,0525	+0,2

Die Trennung läßt sich auch bei extremen Mengenverhältnissen in einem Arbeitsgang genau ausführen. Kupfer läßt sich neben der 20fachen

Cadmiummenge und Cadmium neben der 20fachen Kupfermenge durch eine Kupferfällung vollständig abtrennen (Tabelle III).

Tabelle III.

Kupfer-Cadmium-Trennungen mit Natriumthiosulfat bei extremen Mengenverhältnissen. Bestimmung des Kupfers als CuO, Bestimmung des Cadmiums als CdS. Die Trennung ist in einem Arbeitsgang ausführbar.

Berechnet Cu *g*	Gefunden Cu *g*	Differenz *mg*	Anwesend Cadmium *mg*
0,0103	0,0102	—0,1	0,20
0,0103	0,0104	+0,1	0,20
0,0103	0,0105	+0,2	0,20
Berechnet Cd	Gefunden Cd	Differenz	Anwesend Kupfer
g	*g*	*mg*	*g*
0,0105	0,0107	+0,2	0,20
0,0105	0,0105	±0	0,20
0,0105	0,0106	+0,1	0,20

Bemerkungen zur Bestimmung des Kupfers als CuO und zur Bestimmung des Cadmiums als $CdNH_4PO_4 . H_2O$.

Das als Sulfid gefällte Kupfer kann am einfachsten als CuO bestimmt werden. Nach der allgemeinen Meinung ist dieses Verfahren nur bei kleineren Kupfermengen zulässig. Auf Grund eigener Erfahrungen läßt sich das KupferI-sulfid aber zu formelgerechtem KupferII-oxyd (CuO) verglühen, wenn die Menge des Kupfers 0,15 *g* nicht überschreitet. Zum Verglühen des Sulfids zu CuO genügt ein guter Teclu-Brenner. Der geglühte Niederschlag darf keine rötlichen Teilchen enthalten (Cu_2O, Cu). In einem solchen Fall glüht man das Röstgut im schräg gestellten Tiegel mit der kräftigen Flamme eines Teclu-Brenners etwa 10 Min. lang, wonach der Tiegelinhalt schon gleichmäßig schwarz aussieht. Die Anwendung des elektrischen Ofens ist sehr zu empfehlen. Die Verläßlichkeit des Verfahrens bestätigen die Angaben der Tabelle IV (S. 166).

Das Cadmiumammoniumphosphat kann ohne Krystallwasserverlust bei 100° getrocknet werden. Ammoniumsalze stören die Bestimmung überhaupt nicht. Diese Feststellungen stammen von L. W. Winkler[1]) und können auch auf Grund meiner Beleganalysen bestätigt werden (Tabellen V und VI, S. 166). 3 *g* Natriumsulfat in 100 *ccm* Lösung stören ebenfalls nicht (Tabelle VII, S. 167).

[1]) Ztschrft. f. angew. Chem. **34**, 466 (1921).

Tabelle IV.

Berechnet Cu *g*	Gefunden Cu *g*	Differenz *mg*
Fällung als CuS, Bestimmung als CuO.		
0,1306	0,1307	+0,1
0,1473	0,1474	+0,1
0,1260	0,1257	—0,3
Fällung als Cu_2S, Bestimmung als CuO.		
0,1284	0,1285	+0,1
0,1284	0,1289	+0,5
0,1284	0,1285	+0,1

Tabelle V.
Bestimmung des Cadmiums als $CdNH_4PO_4.H_2O$ in reinen Cadmiumacetatlösungen.

Berechnet Cd *g*	Gefunden Cd *g*	Differenz *mg*
0,1685	0,1682	—0,3
0,1803	0,1801	—0,2
0,1878	0,1877	—0,1
0,1461	0,1463	+0,2
0,2128	0,2125	—0,3
0,2127	0,2124	—0,3
0,1038	0,1034	—0,4
0,0929	0,0929	±0
0,0973	0,0971	—0,2
0,0966	0,0963	—0,3
0,0938	0,0935	—0,3
0,0505	0,0501	—0,4
0,0416	0,0413	—0,3
0,0108	0,0107	—0,1

Tabelle VI.
Bestimmung des Cadmiums als $CdNH_4PO_4.H_2O$ bei Gegenwart von Ammoniumsalzen.

g $(NH_4)_2SO_4$ in 100 *ccm* Lösung	Berechnet Cd *g*	Gefunden Cd *g*	Differenz *mg*
5	0,1170	0,1167	—0,3
7	0,1710	0,1707	—0,3
7	0,1328	0,1325	—0,3

g NH_4NO_3 in 100 ccm Lösung	Berechnet Cd g	Gefunden Cd g	Differenz mg
7	0,1020	0,1025	+0,5
7	0,1020	0,1025	+0,5
g NH_4Cl in 100 ccm Lösung			
7	0,1020	0,1023	+0,3
7	0,1020	0,1020	±0

Tabelle VII.
Bestimmung des Cadmiums als $CdNH_4PO_4.H_2O$ bei Gegenwart von Natriumsulfat.

g Na_2SO_4 in 100 ccm Lösung	Berechnet Cd g	Gefunden Cd g	Differenz mg
3	0,1134	0,1131	—0,3
3	0,1935	0,1937	+0,2
3	0,2100	0,2104	+0,4

Ein modifiziertes Verfahren zur genauen Bestimmung der freien Kohlensäure in Wasser.

Von

Dr. Szilárd Papp.

Aus der Abteilung für Wasserwesen
des kgl. ung. Staatl. Hygienischen Instituts in Budapest
(Chefdirektor: Dr. J. Tomcsik, o. ö. Professor).

[Eingegangen am 19. Mai 1943.]

In einer früheren Arbeit[1]) habe ich darauf hingewiesen, welche Fehler bei der Bestimmung der in Wasser gelösten freien Kohlensäure mittels Natriumhydroxyd- oder Natriumcarbonatlösung in Anwesenheit von Phenolphthalein als Indikator begangen werden, ferner, wie sich diese Fehler durch Korrekturen ausschalten lassen. Nun sind aber im Laufe meiner zahlreichen Kohlensäurebestimmungen Störungen aufgetreten, die durch Berechnungen nicht ausgeschaltet werden können, und die folglich die Genauigkeit der Bestimmung vollkommen zweifelhaft machten.

[1]) Magyar Chem. Folyóirat 47, 150 (1942); diese Ztschrft. 125, 349 (1943).

Diese Störungen äußerten sich in einer braunen Verfärbung oder in einer milchartigen Trübung des Wassers während der Titration; manchmal traten beide Schwierigkeiten gleichzeitig auf, so daß die hellrosa Farbe des Phenolphthaleins schwer erkannt werden konnte.

Die Störungen waren zumeist auf eine größere Menge des im Wasser gelösten EisenII-hydrogencarbonats zurückzuführen, insbesondere wenn das Wasser auch gelösten Sauerstoff enthielt. Bekanntlich geht die Oxydation der EisenII-Ionen in alkalischer Lösung rascher vor sich. So werden während der Titration mit Lauge oder Sodalösung die ursprünglich anwesenden EisenII-hydrogencarbonate in kolloidales EisenIII-hydroxyd umgewandelt und es kommt zur Braunfärbung des Wassers:

$$2\,Fe(HCO_3)_2 + O + H_2O = 2\,Fe(OH)_3 + 4\,CO_2.$$

Infolge dieser Umwandlung wird die Erkennung der hellrosa Farbe des Phenolphthaleins durch die braune Verfärbung erschwert, außerdem entsteht im Laufe dieser Reaktion freies Kohlendioxyd, das zu einem Mehrverbrauch an Lauge bzw. Sodalösung Anlaß gibt. Deshalb stört diese Umwandlung nicht nur die Bestimmung der freien Kohlensäure, sondern erhöht sogar die im Wasser vorhandene Menge der freien Kohlensäure. Durch die Ausscheidung von je 1 *mg* kolloidalem Eisen nimmt die freie Kohlensäure des Wassers um 1,6 *mg* zu.

Zur Beseitigung der störenden Wirkung des Eisens wurde von L. W. Winkler[1]), später von H. Klut[2]), die Anwendung von Seignettesalz (Kaliumnatriumtartrat) vorgeschlagen, das die Eisensalze in Form komplexer Verbindungen bindet und hierdurch ihre Ausscheidung verhindert. Nach O. Mayer[3]) übt die Lösung des Seignettesalzes auf die Kohlensäurebestimmung einen ungünstigen Einfluß aus, weshalb er seine Anwendung für unrichtig hält.

Bei der Bestimmung der freien Kohlensäure in einem harten Wasser kann es zu ähnlichen Störungen kommen, wenn nach dem Hinzufügen der Lauge oder der Sodalösung die zugehörige freie Kohlensäure gebunden wird und eine übersättigte Lösung von Calciumhydrogencarbonat entsteht. Diese übersättigte Lösung von Calciumhydrogencarbonat ist um so weniger beständig, je härter das Wasser ist; infolge der nachstehenden Verschiebung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes scheidet sich aus dem Wasser Calciumcarbonat aus und die sogenannte halbgebundene Kohlensäure wird frei:

$$Ca(HCO_3)_2 \rightleftarrows CaCO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Infolge der Ausscheidung des Calciumcarbonats entsteht die plötz-

[1]) Diese Ztschrft. **53**, 746 (1914). — [2]) Ber. Deutsch. Pharm. Ges. **29**, 344 (1919), Chem. Ztg. **53**, 749 (1929); vgl. diese Ztschrft. **87**, 231 (1932). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **62**, 271 (1931); vgl. diese Ztschrft. **90**, 58 (1932).

liche Trübung des untersuchten Wassers, während das freigewordene Kohlendioxyd den ursprünglichen Kohlendioxydgehalt des Wassers erhöht, und zwar je Milligramm Calciumoxyd um 0,78 *mg* Kohlendioxyd. Die Trübung läßt den Farbumschlag des Phenolphthaleins schwerer erkennen, besonders im Falle der Untersuchung von harten und kälteren (5—10° C) Bodenwässern, wo die Reaktionsgeschwindigkeit der Kohlensäurebindung so weit verlangsamt ist, daß die Entfärbung des Phenolphthaleins oft erst nach 10 Min. erfolgt. In diesen Fällen ist die Titration besonders langwierig und die Genauigkeit der Bestimmung leidet stark infolge des häufigen Umrührens bzw. Schüttelns.

Durch diese Beobachtungen veranlaßt, habe ich zur Beseitigung der in eisenhaltigen und harten Wässern auftretenden Störungen, ferner zur Vermeidung des häufigen Umrührens und Schüttelns, schließlich zur genaueren und schnelleren Durchführung dieser Bestimmungen, gewisse Modifikationen angewendet. Das Wesen dieser Modifikationen besteht darin, daß ich dem zu untersuchenden Wasser eine bekannte Menge von überschüssiger Natriumcarbonatlösung zufüge und den Überschuß an Natriumcarbonat zurücktitriere. Hierdurch wird der Kohlensäureverlust vermieden, der bei der wiederholten Zugabe der Natriumcarbonatlösung während der Titration von Wässern, besonders bei denen mit größerem Kohlensäuregehalt, eintritt. Ferner läßt sich der sonst langsame Prozeß der Bindung von Kohlensäure durch den Überschuß des Natriumcarbonats derart beschleunigen, daß in 5 Min. die ganze Reaktion beendet wird. Nun folgt die Zurücktitration des Natriumcarbonat-Überschusses mit 0,1 n-Salzsäure in Anwesenheit von Phenolphthalein als Indikator. Damit unter der Einwirkung des Natriumcarbonat-Überschusses Eisen III-hydroxyd oder Calciumcarbonat sich selbst in hartem und eisenhaltigem Wasser nicht ausscheidet, füge ich dem zu untersuchenden Wasser gleichzeitig auch größere Mengen von Seignettesalz zu, die in der Natriumcarbonatlösung gelöst werden. Um die störende Wirkung des Seignettesalzes aufzuheben, stelle ich es vorher mit Natriumcarbonatlösung genau auf Phenolphthalein ein.

Demnach wird die Seignettesalz enthaltende 0,1 n-Natriumcarbonatlösung in folgender Weise hergestellt: 500 *g* Seignettesalz werden in 1 Liter aufgekochtem, zweimal destilliertem, kohlensäurefreiem Wasser aufgelöst. Die Lösung wird mit 7,5 *ccm* einer alkoholischen, neutralen, 2%igen Phenolphthaleinlösung und nachher mit so viel Tropfen 0,1 n-Natriumcarbonatlösung versetzt, daß die blasse Rosafärbung erscheint. Nun löst man in genau 1 Liter dieser auf Phenolphthalein eingestellten Seignettesalzlösung 5,2997 *g* krystallwasserfreies Natriumcarbonat, das vorher in einem Trockenschrank 4—5 Stdn. bei 180° getrocknet worden ist (0,1 n-Lösung). Die so bereitete 0,1 n-Lösung wird mit 0,1 n-Salzsäure kontrolliert und, wenn notwendig, so eingestellt, daß auf 20 *ccm*

der Seignettesalz und Phenolphthalein enthaltenden Natriumcarbonatlösung genau 10 *ccm* 0,1 n-Salzsäure verbraucht werden.

Mit der so hergestellten 50% Seignettesalz enthaltenden 0,1 n-Sodalösung bestimmt man die freie Kohlensäure nach meiner Arbeitsweise wie folgt: Ein etwa 250 *ccm* fassendes, dickhalsiges, genau kalibriertes, mit einem langen Stöpsel versehenes Glasgefäß wird unter Luftausschluß mit dem zu untersuchenden Wasser gefüllt (man führt das Wasser durch einen Gummischlauch und seine Glasrohrverlängerung auf den Boden des Gefäßes und wartet ab, bis das Wasser im Gefäß mehrmals gewechselt ist) und das Gefäß mit dem langen Stöpsel verschlossen, wodurch das Volumen genau eingestellt wird. Jetzt nimmt man den Stöpsel heraus, fügt zu dem Wasser mit einer Pipette 10 *ccm* Seignettesalz-0,1 n-Natriumcarbonatlösung rasch hinzu und rührt dann den Inhalt unter vorsichtigem Schwenken um. Nachher versetzt man das Wasser mit 1,8 *ccm* einer alkoholischen, neutralen, 2%igen Phenolphthaleinlösung, die mit dem Wasser wieder durch vorsichtiges Schwenken gemischt wird. Kommt es nicht zur roten Verfärbung oder verschwindet die rote Farbe während 5 Min. Stehens, so enthält das Wasser eine größere Menge von freier Kohlensäure, weshalb kein Natriumcarbonat-Überschuß zurückblieb. In diesem Fall gibt man zu dem Wasser noch einmal 5 oder 10 *ccm* der Seignettesalz-0,1 n-Natriumcarbonatlösung hinzu. (Das Hinzufügen von 10 *ccm* 0,1 n-Natriumcarbonatlösung reicht beim Gebrauch eines 250 *ccm* fassenden Gefäßes bis zu einem Gehalt an freier Kohlensäure von 88 *mg* je Liter aus.) Nach 5 Min. Stehen wird das durch die freie Kohlensäure nicht in Hydrogencarbonat umgesetzte Natriumcarbonat mit 0,1 n-Salzsäure bis zur Phenolphthalein-Entfärbung titriert. Zur Berechnung des Endergebnisses muß man die bei der Titration verbrauchte Zahl von Kubikzentimetern an 0,1 n-Salzsäure mit 2 multiplizieren und das Produkt von 10, bzw. von der Zahl der dem Wasser hinzugefügten Kubikzentimeter an 0,1 n-Natriumcarbonatlösung abziehen. Der Rest wird mit 2,2 multipliziert (da 1 *ccm* 0,1 n-Na_2CO_3-Lösung 2,2 *mg* CO_2 entsprechen). So erhält man den Gehalt der untersuchten Wassermenge an freier Kohlensäure in Milligrammen, der noch auf 1 Liter umzurechnen ist.

Der experimentell bestimmte Gehalt an freier Kohlensäure erfordert noch eine Korrektur, um die durch Anwendung des Phenolphthalein-Indikators entstandenen Fehler auszuschalten. Die korrigierten Werte lassen sich im Sinne meiner früheren Abhandlung aus den Daten der Wasseranalyse einfach berechnen, indem man zu der experimentell gefundenen Menge an freier Kohlensäure (Milligramm je Liter) die Carbonathärte des Wassers und den zehnten Teil des gefundenen Kohlensäuregehaltes hinzuaddiert. Bei Untersuchung von alkalihydrogencarbonathaltigen Wässern ist auch die Addition des zehnten Teils der an Alkali gebundenen Kohlensäure notwendig. Im Falle meines modifizierten Ver-

fahrens ergibt sich eine weitere Notwendigkeit zur Korrektur aus dem Umstand, daß die durch das bei der Zurücktitration des Natriumcarbonat-Überschusses entstehende Natriumhydrogencarbonat verursachte Korrektur zu berücksichtigen ist, und zwar ebenfalls der zehnte Teil des Gehaltes an gebundener Kohlensäure. Die Berechnung dieser Korrektur erfolgt aus der Kubikzentimeterzahl der bei Titrierung verbrauchten 0,1 n-Salzsäure, denn diese ist äquivalent der Menge des entstandenen Natriumhydrogencarbonates, da die Salzsäuretitrierung bei Gegenwart von Phenolphthalein stattfand. Also wird die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter Salzsäure mit 2,2 multipliziert, das Volumen auf 1 Liter umgerechnet und der zehnte Teil der so gewonnenen Menge an gebundener Kohlensäure noch als Korrekturwert berücksichtigt.

Um die Brauchbarkeit meines modifizierten Verfahrens festzustellen, habe ich das Wasser von 26 verschiedenen Bohrbrunnen, die einen Gehalt an freier Kohlensäure aufwiesen, an Ort und Stelle untersucht und das Ergebnis in der Tabelle I (S. 172) zusammengestellt. Diese Tabelle enthält somit die Ergebnisse, die ich durch die direkte Titration mit Natriumcarbonat und nach meiner Modifikation gewonnen habe in einer nach wachsendem Kohlensäuregehalt geordneten Reihenfolge. Zum Vergleich der Ergebnisse wurde das untersuchte Wasser so gewählt, daß die Titration mit Natriumcarbonat weder durch den Eisengehalt noch durch die Härte des Wassers gestört wurde. In der 1. Spalte der Tabelle habe ich das nach meinem modifizierten Verfahren gewonnene Ergebnis in zwei Teilen angegeben. Der erste Teil stellt die Kohlensäure dar, die durch Natriumcarbonat gebunden wurde, der zweite ist der Korrekturwert, entsprechend der Natriumhydrogencarbonatmenge, die während der Zurücktitration des überschüssigen Natriumcarbonats mit Salzsäure entsteht. Die Summe der beiden Teile ergibt in Milligrammen/Liter die experimentell gefundene Menge der freien Kohlensäure. Die 2. Spalte enthält die durch direkte Titration mit Natriumcarbonat ermittelten Werte. Die anderen Korrekturen vergrößern die durch Titration ermittelten Werte bei beiden Verfahren in gleichem Maße,weshalb ich diese nicht in einer vergleichenden Tabelle angegeben habe.

Es zeigt sich, daß die Ergebnisse des modifizierten Verfahrens mit denen der Natriumcarbonat-Titration in bezug auf den Gehalt der Wässer an freier Kohlensäure innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen hinreichend übereinstimmen. Somit liefert das modifizierte Verfahren brauchbare Werte. Bei der Untersuchung von Wässern mit höherem Kohlensäuregehalt (Tabelle I, Nr. 22 und 23), bei denen aus den 10 *ccm* Natriumcarbonatlösung kaum ein Überschuß geblieben ist und die Korrektur deshalb sich so niedrig stellt, daß sie vernachlässigt werden kann, weisen die mit den beiden Verfahren gewonnenen Ergebnisse auch ohne Korrektur eine annehmbare Übereinstimmung auf. Die Wässer Nr. 24

bis 26 verbrauchten wegen ihres noch höheren Kohlensäuregehaltes mehr als 10 *ccm* 0,1 n-Natriumcarbonatlösung, weshalb die Abnahme der Korrektur parallel mit der Zunahme des Kohlensäuregehaltes aufhörte.

Tabelle I.

Nr.	Ort des Brunnens	Freie Kohlensäure *mg/l*	
		Ergebnis des modifizierten Verfahrens	Ergebnis der Titration mit Na_2CO_3
1	Farád . . . . . 176 m Tiefe	3,6 + 4,3 = 7,9	7,4
2	Soltvadkert . . . 121 „ „	7,2 + 4,1 = 11,3	12,2
3	Szentes I. . . . . 85 „ „	8,9 + 4,0 = 12,9	12,2
4	Polgár . . . . . 72 „ „	12,6 + 3,9 = 16,5	15,5
5	Köszeg . . . . . 63 „ „	16,5 + 3,7 = 20,2	20,8
6	Szentes II. . . . . 80 „ „	18,0 + 3,6 = 21,6	21,0
7	Kál . . . . . 302 „ „	19,8 + 3,5 = 23,3	21,2
8	Rácalmás . . . . 186 „ „	18,9 + 3,5 = 22,4	21,4
9	Vitka . . . . . 38 „ „	18,3 + 3,6 = 21,9	21,6
10	Tiszabercel . . . 52 „ „	21,0 + 3,4 = 24,4	24,1
11	Kölesd . . . . . 55 „ „	22,5 + 3,4 = 25,9	24,9
12	Nagysurány . . . 412 „ „	22,5 + 3,4 = 25,9	26,1
13	Tornyospálca . . 32 „ „	24,8 + 3,2 = 28,0	26,7
14	Csapod . . . . . 76 „ „	26,1 + 3,1 = 29,2	27,4
15	Somlószöllös . . . 264 „ „	27,0 + 3,1 = 30,1	28,3
16	Szerencs . . . . . 35 „ „	25,2 + 3,2 = 28,4	28,8
17	Kopócsapáti . . . 59 „ „	27,9 + 3,1 = 31,0	31,8
18	Tiszamogyorós . . 30 „ „	30,6 + 3,0 = 33,6	34,1
19	Tokod . . . . . 370 „ „	34,1 + 2,7 = 36,8	35,9
20	Fegyvernek . . . 114 „ „	35,1 + 2,7 = 37,8	38,7
21	Bökény . . . . . 61 „ „	48,9 + 2,1 = 51,0	53,5
22	Csepreg . . . . . 202 „ „	68,4 + 1,1 = 69,5	70,8
23	Gyarmat . . . . . 110 „ „	71,8 + 0,9 = 72,7	71,8
24	Zsigárd . . . . . 53 „ „	91,8 + 2,6 = 94,4	94,7
25	Köszeg . . . . . 28 „ „	96,3 + 1,9 = 98,2	95,7
26	Öcsény . . . . . 292 „ „	218,0 + 2,3 = 220,3	223,7

Die Modifikation besitzt den Verfahren von L. W. Winkler und J. Tillmans gegenüber den Vorteil, daß sie sich schneller durchführen läßt, da die Reaktion zwischen starker Säure und Lauge momentan abläuft und auch die Entfärbung des Phenolphthaleins ziemlich scharf stattfindet, im Gegensatz zur direkten Titrierung, bei der eine schwache Säure mit starker Alkalilauge neutralisiert wird. In Gegenwart von Alkaliüberschuß geht auch die Bindung der Kohlensäure rascher vor sich, somit unterbleibt das Warten von 5 Min. Der größte Vorteil des Verfahrens kommt

aber bei der Kohlensäurebestimmung von harten, eisenhaltigen, viel Kohlensäure enthaltenden Wässern zur Geltung, da nicht nur die durch Härte und Eisengehalt bedingten Störungen vermieden werden können, sondern auch der Kohlensäureverlust infolge des wiederholten Öffnens des Untersuchungsgefäßes. Bei der Untersuchung von Wässern, die je Liter mehrere hundert Milligramme Kohlensäure enthalten, bietet die Modifikation selbst dann Vorteile, wenn das Wasser nicht sehr hart und sein Eisengehalt nicht besonders groß ist, wenn also die Titration allein mit Natriumcarbonat störungsfrei durchgeführt werden könnte. Solche Wassersorten (mit 1000—2000 *mg/l* freier Kohlensäure) kommen besonders in den zurückgegliederten Gebieten von Nordsiebenbürgen und Ostungarn an vielen Orten vor, deren Untersuchung mit meinem modifizierten Verfahren wesentlich leichter und genauer vorgenommen werden kann.

Analytische Untersuchungen über das ThalliumI-Ion.

Konduktometrische Bestimmung des ThalliumI-Ions als Thalliumhalogenid.

III. Mitteilung[1]).

Von

Raluca Ripan und E. Popper.

[Eingegangen am 11. Juni 1943.]

Bei der konduktometrischen Untersuchung[2]) der Pseudohalogenide des einwertigen Thalliums haben wir hinsichtlich ihrer Bildung und Löslichkeit analoge Eigenschaften wie bei den entsprechenden Verbindungen des Silbers festgestellt.

So entspricht dem Silberselenocyanid, der am wenigsten löslichen Verbindung der Reihe, das ThalliumI-selenocyanid. Die Eigenschaften des ThalliumI-selenocyanids haben wir konduktometrisch untersucht[3]), da die geringe Löslichkeit eine bequeme und genaue Bestimmung des ThalliumI-Ions erlaubt, wenn man in ziemlich verdünnten Lösungen arbeitet. Lösungen von Thalliumsalz bis 0,012 molar wurden mit Kaliumselenocyanidlösungen von einer Konzentration bis 0,25 molar titriert.

So wie das Silberrhodanid zeigt sich auch das ThalliumI-rhodanid löslicher als das entsprechende Selenocyanid. Trotzdem läßt sich das ThalliumI-rhodanid aus einfacher wäßriger Lösung unter besonderen Bedingungen quantitativ fällen. Für die konduktometrische Bestimmung des ThalliumI-Ions mit Kaliumrhodanidlösungen darf man keine Thallium-

---

[1]) I. Mitteilung: Gazz. chim. ital. **72**, 439 (1942). — II. Mitteilung: Diese Ztschrft. **125**, 269 (1943). — [2]) Diese Ztschrft. **125**, 269 (1943). — [3]) Gazz. Chim. Ital. **72**, 439 (1942).

salzlösungen verwenden, die verdünnter sind als 0,05 molar, und die Kaliumrhodanidlösung, mit der man titriert, muß molar oder doppelt molar sein. Aus den Untersuchungen über die quantitative Bildung der ganzen Serie der Pseudohalogenide des einwertigen Thalliums geht hervor, daß nur die Bildung des Thalliumferrocyanids, $Tl_4[Fe(CN)_6]$, besondere Bedingungen erfordert, und zwar findet sie in alkoholischer Lösung statt.

Die Ergebnisse der oben erwähnten Untersuchungen und die Löslichkeit des ThalliumI-rhodanids[1]) ließen die Möglichkeit voraussehen, daß diejenigen Halogenide, die eine Löslichkeit von derselben Größenordnung oder sogar eine geringere haben, zu ähnlichen Resultaten führen würden.

Um die Bildung der Thalliumhalogenide konduktometrisch zu verfolgen, haben wir eine Untersuchung angestellt, über deren Ergebnisse wir in dieser Arbeit berichten.

Die Literatur[2]) gibt eine normale Variation des Anwachsens der Löslichkeit der Halogenide des einwertigen Thalliums an, die sich zum Atomgewicht umgekehrt verhält:

Thalliumchlorid . . . . $3{,}8 \cdot 10^{-1}/100$ bei 25^0,
Thalliumbromid . . . . $4 \cdot 10^{-2}/100$ bei 18^0,
Thalliumjodid . . . . $6 \cdot 10^{-3}/100$ bei 20^0.

Die Bildung des ThalliumI-jodids, der am wenigsten löslichen Verbindung, wird zur quantitativen Bestimmung des einwertigen Thalliums herangezogen[3]).

Die konduktometrische Bestimmung des ThalliumI-Ions mit Alkalibromidlösung.

Um die Stellung nachzuprüfen, die Thalliumbromid gleich vor dem Jodid einnimmt, haben wir eine Lösung von Thalliumacetat mit einer Kaliumbromidlösung konduktometrisch titriert. Die Fällung wird quantitativ, wenn man mit konzentrierteren Lösungen arbeitet. Die Thalliumlösung kann zwischen 0,1 und 0,03 molar variieren, und die Kaliumbromidlösung, mit der man titriert, soll molar bis doppeltmolar sein. Auf Hinzufügen des Reagenses aus einer Mikrobürette, die in $^1/_{100}$ *ccm* geteilt ist, bildet sich sofort das ThalliumI-bromid, das lichtbeständig ist. Der Niederschlag ist schön krystallin, ballt sich zusammen und setzt sich augenblicklich ab, was eine sofortige Bestimmung der Leitfähigkeit erlaubt; infolgedessen macht man die Ablesungen sofort nach kräftigem Schütteln der Zelle, in der titriert wird. Die Leitfähigkeit des Systems wächst langsam während des Titrierens bis zum Äquivalenzpunkt; mit einem Überschuß des Reagenses wächst sie aber sehr schnell. Dieses Verhalten erlaubt eine graphische Darstellung unter den vorteilhaftesten Be-

[1]) $1{,}49 \cdot 10^{-2}$ Gramm-Mol/*l*, siehe R. Abegg, Handbuch der anorganischen Chemie, III, 1. Abt., S. 425 (1906). — [2]) E. Rother u. G. Jander, Ztschrft. f. angew. Chem. **43**, 930 (1930). — [3]) P. Pascal, Traité de chimie minérale IX, S. 370, 373, 375 (1933). — R. Fresenius und G. Jander, Handbuch der analytischen Chemie, Teil III, Band 3, S. 616 (1942).

dingungen. Die beiden Kurven bestehen aus zwei Geraden, die einen spitzen Winkel bilden, so daß der Äquivalenzpunkt mit Genauigkeit konstruiert werden kann.

Aus den folgenden Tabellen geht hervor, daß das Thallium I-bromid unlöslich genug ist, um unter besonderen Konzentrationsbedingungen zur Bestimmung des Thallium I-Ions mit Alkalibromidlösung verwendet werden zu können.

Tabelle I.

20 *ccm* etwa 0,1 m-Thalliumacetatlösung verbrauchten 1,98 *ccm* etwa m-KBr-Lösung.

Zugesetzte Menge Reagens *ccm*	$\frac{a}{1000-a}$
0	0,7123
0,3	0,7241
0,6	0,7301
0,9	0,7361
1,2	0,7422
1,5	0,7422
1,8	0,7513
2,1	0,8018
2,4	0,9231
2,7	1,0534
3,0	1,1692
3,3	1,2883
3,6	1,4096
3,9	1,5250

Gefunden . . . 0,026079 *g* Tl-acetat
Konduktometrisch bestimmt mit K_2CrO_4 . 0,026108 *g* Tl-acetat

Tabelle II.

20 *ccm* etwa 0,033 m-Thalliumacetatlösung verbrauchten 0,99 *ccm* etwa 0,5 m-KBr-Lösung.

Zugesetzte Menge Reagens *ccm*	$\frac{a}{1000-a}$
0	0,7182
0,2	0,7301
0,4	0,7391
0,6	0,7483
0,8	0,7699
1,0	0,8248
1,2	0,9493
1,4	1,1142
1,6	1,2883
1,8	1,4570
2,0	1,6320

Gefunden . . . 0,026079 *g* Tl-acetat
Konduktometrisch bestimmt mit K_2CrO_4 . 0,026108 *g* Tl-acetat

Tabelle III.

20 *ccm* etwa 0,05 m-Thalliumacetatlösung verbrauchten 1 *ccm* etwa m-KBr-Lösung.

Zugesetzte Menge Reagens *ccm*	$\frac{a}{1000-a}$	Zugesetzte Menge Reagens *ccm*	$\frac{a}{1000-a}$
0	0,9920	1,2	1,2936
0,2	1,0000	1,4	1,5450
0,4	1,0121	1,6	1,7860
0,6	1,0243	1,8	2,0300
0,8	1,0367	2,0	2,2680
1,0	1,0921		

Gefunden . . . . . 0,026342 *g* Tl-acetat
Konduktometrisch bestimmt mit K_2CrO_4 . . . . . 0,026108 *g* Tl-acetat

Die besten Bedingungen für eine ideale graphische Darstellung bieten folgende Lösungen:

0,1 m-Thalliumacetat- und m-Kaliumbromidlösung. Dies sind die vorteilhaftesten Konzentrationen, bei denen die Bestimmung quantitativ, bequem und dabei sehr genau ist.

Die konduktometrische Bestimmung des ThalliumI-Ions mit Alkalichloridlösung.

Das löslichste Halogenid des einwertigen Thalliums ist das Chlorid. Dies stellten wir auch durch die konduktometrische Untersuchung fest.

Unter denselben Bedingungen wie bei der konduktometrischen Bestimmung als Thalliumbromid, also beim Titrieren von 0,1 m-Thalliumlösungen mit m-Kaliumchloridlösung, erhält man zu niedrige Werte. Dies läßt auf eine merkliche Löslichkeit des ThalliumI-chlorids schließen, die größer ist als die des entsprechenden Bromids.

Tabelle IV.

10 *ccm* etwa 0,1 m-Thalliumacetatlösung verbrauchten 0,99 *ccm* etwa m-KCl-Lösung.

Zugesetzte Menge Reagens *ccm*	$\frac{a}{1000-a}$
0	0,7094
0,2	0,7391
0,4	0,7606
0,6	0,7889
0,8	0,8282
1,0	0,9011
1,2	1,0450
1,4	1,2222
1,6	1,4096
1,8	1,5970
2,0	1,7930

Gefunden in 50%igem Alkohol . . . 0,026077 *g* Tl-acetat
Konduktometrisch bestimmt mit K_2CrO_4 . 0,026108 *g* Tl-acetat

Tabelle V.

15 *ccm* etwa 0,1 m-Thalliumacetatlösung verbrauchten 1,49 *ccm* etwa m-KCl-Lösung.

Zugesetzte Menge Reagens *ccm*	$\frac{a}{1000-a}$
0	0,8018
0,2	0,8315
0,4	0,8484
0,6	0,8657
0,8	0,8832
1,0	0,9011
1,2	0,9380
1,4	0,9881
1,6	1,0619
1,8	1,1692
2,0	1,2883
2,2	1,4096
2,4	1,5450
2,6	1,6740
2,8	1,8010
3,0	1,9330

Gefunden in 25%igem Alkohol . . . 0,026164 *g* Tl-acetat
Konduktometrisch bestimmt mit K_2CrO_4 . 0,026108 *g* Tl-acetat

Um die Bildungsreaktion des ThalliumI-chlorids quantitativ ausführen zu können, haben wir versucht, das Chlorid durch organische

Lösungsmittel unlöslich zu machen. In 25—50%iger Lösung von Äthylalkohol fällt das Thalliumchlorid quantitativ. Nachdem wir die Bedingungen zur quantitativen Bildung des Thalliumchlorids einmal festgestellt hatten, haben wir sie dazu benutzt, um eine neue Methode zur konduktometrischen Bestimmung des ThalliumI-Ions mit Alkalichloriden aufzubauen.

Man benutzt zu diesem Zweck die konduktometrische Bestimmungsmethode mit Hilfe des Telephons. In einem Titriergefäß mißt man die Lösung des Thalliumsalzes, gibt ein gleiches Volumen 96%igen Äthylalkohol hinzu, wartet, bis die Lösung Zimmertemperatur erreicht hat, und titriert mit einer Kaliumchloridlösung. Beim Hinzufügen des Reagenses entsteht ThalliumI-chlorid, das bei Licht angegriffen wird; es muß daher vor dem Einfluß des Lichtes geschützt werden. Die Leitfähigkeit ändert sich sofort und die Ablesungen können sehr schnell vorgenommen werden.

In den Tabellen IV und V (S. 176) sind die experimentellen Ergebnisse dieser neuen konduktometrischen Methode zusammengestellt.

Die vorliegende Untersuchung zeigt, daß neben der Bestimmung des ThalliumI-Ions mit Kaliumjodid noch eine ebenso genaue möglich ist, bei der man die quantitative Bildung des ThalliumI-bromids bzw. die des ThalliumI-chlorids in Lösungen von bestimmter Konzentration benutzt.

Temeschburg (Rumänien), Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität von Cluj.

Analytische Untersuchungen über das ThalliumI-Ion.

Konduktometrische Bestimmung des ThalliumI-Ions als Thallium-CalciumeisenII-cyanid.

IV. Mitteilung.[1])

Von

Raluca Ripan und E. Popper.

[Eingegangen am 7. April 1943.]

Bei der konduktometrischen Untersuchung[2]) des Systems

$$Tl^{\cdot} : [Fe(CN)_6]^{''''}$$

haben wir festgestellt, daß die Bildung eines einheitlichen Produktes nur in einem ziemlich beschränkten Bereich stattfindet, weil sie von der Konzentration der Lösungen abhängt. Zunächst bildet sich in wäßriger Lösung (0,1 m-Thalliumsalzlösung und 0,125 m-$K_4[Fe(CN)_6]$-Lösung) eine

[1]) I. bis III. Mitteilung: Raluca Ripan und E. Popper, Gazz. chim. ital. **72**, 439 (1942); diese Ztschrft. **125**, 269 (1943); **127**, 173 (1944). — [2]) Raluca Ripan und E. Popper, Ztschrft. f. physik. Chem. (im Druck).

Tabelle I.

20 *ccm* einer etwa 0,01 m-Thalliumacetatlösung in Gegenwart einer gleichen Menge von Calciumnitratlösung verbrauchten 0,98 *ccm* etwa 0,1 m-KaliumeisenII-cyanidlösung.

Zugesetzte Menge Reagens *ccm*	$\frac{a}{1000-a}$
0	0,8939
0,2	0,9120
0,4	0,9305
0,6	0,9531
0,8	0,9763
1,0	1,0534
1,2	1,1552
1,4	1,2936
1,6	1,4510
1,8	1,5910
2,0	1,7320
2,2	1,8740
2,4	2,0030

Gefunden 0,025815
Konduktometrisch bestimmt mit K_2CrO_4 0,026108

Tabelle II.

20 *ccm* einer etwa 0,01 m-Thalliumacetatlösung in Gegenwart einer gleichen Menge von Calciumnitratlösung verbrauchten 1 *ccm* etwa 0,1 m-KaliumeisenII-cyanidlösung.

Zugesetzte Menge Reagens *ccm*	$\frac{a}{1000-a}$
0	0,9231
0,2	0,9455
0,4	0,9685
0,6	0,9920
0,8	1,0161
1,0	1,0704
1,2	1,1882
1,4	1,3256
1,6	1,4752
1,8	1,6110
2,0	1,7550
2,2	1,8990
2,4	2,040

Gefunden 0,026341
Konduktometrisch bestimmt mit K_2CrO_4 0,026108

Tabelle III.

20 *ccm* einer etwa 0,01 m-Thalliumacetatlösung in Gegenwart einer gleichen Menge von Calciumnitratlösung und 4 Tropfen Essigsäure verbrauchten 1 *ccm* etwa 0,1 m-KaliumeisenII-cyanidlösung.

Zugesetzte Menge Reagens *ccm*	$\frac{a}{1000-a}$
0	0,9380
0,2	0,9569
0,4	0,9724
0,6	0,9960
0,8	1,0202
1,0	1,0661
1,2	1,1739
1,4	1,2936
1,6	1,4272
1,8	1,5580
2,0	1,6880
2,2	1,8170
2,4	1,9410

Gefunden 0,026341
Konduktometrisch bestimmt mit K_2CrO_4 0,026108

Verbindung von dem Verhältnis 4 $Tl^{\cdot}$: 1 $[Fe(CN)_6]''''$. Die Verbindung ist aber merklich löslich. Wenn man zur Veringerung der Löslichkeit 50%igen Äthylalkohol zugibt, so wird neben der Thalliumverbindung auch das Reagens KaliumeisenII-cyanid unlöslich. Folglich ist die Verbindung unvollständig. Eine andere Eigenschaft, welche die Untersuchung des Systems erschwert, ist die Bildung von Verbindungen, in denen andere Verhältnisse zwischen Thallium-Ion und EisenII-cyanid-Ion herrschen als 1 : 4. So konnte eine Verbindung entsprechend dem Verhältnis

$$2\,Tl : 1\,[Fe(CN)_6]''''$$

nachgewiesen werden. Trotzdem haben wir festgestellt, daß ein Bereich besteht, in dem nur die Verbindung $Tl_4[Fe(CN)_6]$ rein und auch formelgerecht vorkommt, und zwar dann, wenn man eine 40—50%ige alkoholische 0,1 m-Thalliumsalzlösung mit einer 0,125 m-Kalium-EisenII-cyanidlösung titriert.

Um eine quantitative Bestimmung des ThalliumI-Ions in wäßriger Lösung durchzuführen, haben wir ein anderes System konduktometrisch untersucht, und zwar in Gegenwart von Calcium-Ion. Die Verbindung ist als unlöslich bekannt[1]). Bei der Untersuchung der Bildung dieser Verbindung haben wir festgestellt, daß sie von Anfang an ohne Übergang in Verbindungen, die an Thallium ärmer sind, entsteht. Die Reaktion ist quantitativ und das System hat alle Eigenschaften, die konduktometrische Bestimmung des ThalliumI-Ions zu ermöglichen.

Die konduktometrische Bestimmungsmethode des ThalliumI-Ions als Thallium-CalciumeisenII-cyanid.

Die Titration wird unter folgenden Bedingungen ausgeführt: Man nimmt eine Anzahl Kubikzentimeter einer 0,01 m-ThalliumI-acetatlösung, fügt dieselbe Zahl Kubikzentimeter einer etwa 0,1 m-Calciumnitratlösung hinzu und titriert dann mit einer 0,1 m-KaliumeisenII-cyanidlösung. Bei Zugabe des Reagenses bildet sich ein gelatinöser farbloser Niederschlag. Nach Schütteln des Gefäßes wartet man nur einige Sekunden, bis die Leitfähigkeit konstant bleibt, so daß die Titration in sehr kurzer Zeit durchgeführt werden kann. Die entsprechende graphische Darstellung zeigt, daß die beiden Kurven, die des Niederschlages und die des Reagensüberschusses, zwei Gerade sind, deren Verlängerungen in ihrem Schnittpunkt mit großer Genauigkeit den Äquivalenzpunkt ergeben.

Aus den in den Tabellen I bis III (S. 178) mitgeteilten Ergebnissen ist die Genauigkeit der beschriebenen Methode zu ersehen, wie auch die Einfachheit und Schnelligkeit ihrer Ausführung.

Temeschburg (Rumänien), Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität von Cluj.

[1]) T. Gaspar y Arnal, An. Soc. Espań. Fis. Quim. **24**, 153 (1926); **30**, 398 (1932).

Filterstäbchen in der qualitativen Analyse.

Von

Dr. Jenö Plank.

[Eingegangen am 21. Juni 1943.]

Die Einführung der Filtergeräte mit poröser Filterplatte aus gesintertem Glas bzw. Porzellan brachte eine bedeutende Entwicklungsmöglichkeit der Analyse mit sich. Die Säurebeständigkeit und Gewichtskonstanz sind Eigenschaften, welche die Anwendung in der quantitativen Analyse sicherten.

Selbstverständlich versuchte man diese Vorteile auch in der qualitativen Analyse auszunutzen. Es wurden zu diesem Zweck statt der Filtertiegel Nutschen mit Filterboden aus gesintertem Glas empfohlen[1]). Ihre Anwendung hat jedoch nicht nur Vorteile gegenüber dem Arbeiten mit Papierfiltern, sondern auch Nachteile, derentwegen dieses Verfahren keine Verbreitung gefunden hat. Es ist z. B. nachteilig, daß ein Erwärmen des auf die Nutsche gebrachten Niederschlages mit einem Lösungsmittel nicht möglich ist. Die hierfür in Vorschlag gebrachte Anordnung von W. Dieterle[2]) ist umständlich und das Aufgießen von warmen oder heißen Lösungsmitteln führt nicht immer zum Ziel. Beim Lösen einer heterogenen Analysensubstanz mit verschiedenen Lösungsmitteln setzen sich schwer- oder unlösliche Stoffteilchen in den Poren fest, die deswegen bei der Analyse ausfallen, aber auch eine Verstopfung der Poren verursachen können. Letzteres kann besonders dann erfolgen, wenn sich infolge einer Reaktion mit dem Lösungsmittel eine unlösliche Verbindung im Filterboden bildet.

Ohne auf andere Schwierigkeiten weiter einzugehen, möchte ich darauf hinweisen, daß alle diese Nachteile ausgeschlossen und alle Vorteile der Glas- oder Porzellanfilter in der qualitativen Analyse ausgenutzt werden können, wenn man an Stelle der Nutschen Filterstäbchen verwendet. Bewährt haben sich Mikrofilterstäbchen G 3 aus Jenaer Glas und solche aus Porzellan (Form Nr. 0,9886) der Staatlichen Porzellanmanufaktur, Berlin.

Das Grundprinzip der Filtration mit Filterstäbchen ist die sogenannte „umgekehrte Filtration", d. h. man bringt nicht den Niederschlag aufs Filter, sondern saugt das Filtrat weg. Es bleibt also die aufzulösende Substanz bis zum völligen Lösen oder der Niederschlag immer im Arbeitsgefäß und die Lösung wird weggesaugt[3]). Zu diesem Zweck befestigt man das Filterstäbchen an einem zweimal rechtwinklig gebogenen Glasrohr,

[1]) G. F. Hüttig, Ztschrft. f. angew. Chem. **37**, 48, 49 (1924); vgl. diese Ztschrft. **65**, 320 (1924/25). — [2]) Siehe G. F. Hüttig und M. Nette, diese Ztschrft. **65**, 392 (1924/25). — [3]) Siehe z. B. F. Hecht und J. Donau, Anorganische Mikrogewichtsanalyse, Abb. 33, 34 und 51 (1940).

das seinerseits durch einen Stopfen in den Tubus einer Wittschen Saugflasche mündet. In die Saugflasche wird das Gefäß zum Sammeln des Filtrats hineingestellt. Beim Filtrieren taucht man das Filterstäbchen immer nur so weit in die Flüssigkeit, daß ein Anhaften des Niederschlages an der Filterplatte vermieden wird. Einen infolge des völligen Absaugens der Lösung etwa anhaftenden Niederschlag löst man einfach durch Eintauchen in das Lösungsmittel oder durch dessen Durchsaugen. Sicherheitshalber ist es angezeigt, noch eine Saugflasche vorzuschalten, um das Zurückfließen des Wassers aus der Luftpumpe zu verhindern. Zweckmäßig ist auch das Anbringen eines Regulierhahnes zum Einstellen des gewünschten Unterdrucks.

Filterstäbchen sind auch in der Makro-Gewichtsanalyse mit Vorteil zu verwenden, wenn ein Niederschlag doppelt gefällt werden muß. In diesem Falle saugt man mit dem Filterstäbchen die Lösung weg, wodurch der ganze Niederschlag im Becherglase bleibt, so daß er ohne Verlust weiter verarbeitet werden kann.

Vor Benutzung der Filterstäbchen ist es unerläßlich, sie auf ihre Durchlässigkeit zu prüfen. Es kommt mitunter vor, daß Glasfilterstäbchen sehr wenig durchlässig und somit zum Filtrieren unbrauchbar sind.

Budapest, Institut für allgemeine Chemie der Technischen Universität.

Beiträge zur Gasanalyse. IV[1]).

Die Bestimmung des Sauerstoffs.

Von

Z. Szabó und Ilona Soos.

[Eingegangen am 21. Juni 1943.]

1. Einleitung.

Abgesehen von den auf Farbänderungen beruhenden, colorimetrisch ausgewerteten Methoden zur Bestimmung des Sauerstoffs kommen bei Zimmertemperatur hauptsächlich folgende Stoffe zu seiner Ermittlung in Betracht: Gelber Phosphor, alkalische Pyrogallol-Lösung, alkalische Natriumhyposulfit($Na_2S_2O_4$)-Lösung und Oxyhydrochinon-Lösung.

Wenn manche störende Einflüsse, die die Wirkung des Phosphors herabsetzen, ausgeschaltet sind, ermöglicht der gelbe Phosphor[2]) die schnellste und zuverlässigste Bestimmung des Sauerstoffs.

Eine äußerst umfangreiche Literatur behandelt die Anwendungs-

---

[1]) I. Mitt.: Z. Szabó, diese Ztschrft. **126**, 219 (1943). — II. Mitt.: Z. Szabó und Ilona Soos, diese Ztschrft. **126**, 221 (1943). — III. Mitt.: Z. Szabó und Ilona Soos, diese Ztschrft. **126**, 246 (1943). — [2]) O. Lindemann, diese Ztschrft. **18**, 158 (1879). M. Centnerszwer, Ztschrft. f. physik. Chem. **26**, 1 (1898); Chem. Ztg. **34**, 494 (1910); vgl. diese Ztschrft. **50**, 106 (1911).

möglichkeiten des Pyrogallols[1]). Jeder Autor empfiehlt eine andere Zusammensetzung des Reagenses, andere heben die Gefahr der Abgabe von Kohlenoxyd hervor.

Eine etwas langsamere, aber sichere Bestimmung des Sauerstoffs ermöglicht die alkalische Natriumhyposulfit-Lösung[2]). Die alkalische Oxyhydrochinon-Lösung[3]) ist frei von allen schlechten Eigenschaften der beiden vorher genannten Reagenzien. Die übrigen in der Literatur sich findenden Vorschläge weiterer Absorptionsflüssigkeiten haben keine Bedeutung[4]).

Unser Ziel war, die Möglichkeit einer Sauerstoffbestimmung durch Druckmessung zu studieren. Dazu haben sich die alkalischen Natriumhyposulfit- und die alkalischen Oxyhydrochinon-Lösungen als besonders geeignet erwiesen. In besonderen Versuchen haben wir ferner das Prinzip der Anreicherung zur Bestimmung von sehr kleinen Sauerstoffmengen angewendet.

2. Sauerstoffbestimmung mit alkalischer Natriumhyposulfit($Na_2S_2O_4$)-Lösung.

Bei den Sauerstoffbestimmungen durch Druckmessung haben wir eine Lösung folgender Zusammensetzung gebraucht: 50 *g* $Na_2S_2O_4$ wurden

[1]) J. Liebig, Ann. der Chem. **77**, 107 (1851). — T. J. Drakeley u. H. Nicol, Journ. Soc. Chem. Ind. **44**, T 457 (1925); vgl. diese Ztschrft. **75**, 41 (1928). — B. Neumann u. W. Steuer, Chem. Ztg. **49**, 585 (1925); vgl. diese Ztschrft. **72**, 324 (1927). — Fritz Hoffmann, Ztschrft f. angew. Chem. **35**, 325 (1922). — Horst Brückner u. A. Bloch, Gas u. Wasserfach **78**, 645 (1935); vgl. diese Ztschrft. **104**, 429 (1936). — F. Henrich, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **48**, 2006 (1915); vgl. diese Ztschrft. **104**, 429 (1936); Ztschrft. f. angew. Chem. **29**, 149 (1916). — R. P. Anderson, Journ. Ind. Eng. Chem. **8**, 999 (1916). J. S. Halden u. R. H. Makgill, Analyst **58**, 378 (1933); vgl. diese Ztschrft. **97**, 427 (1934). — [2]) O. Pettersson u. A. Höglund, Chem. Ztg. **13**, 1706 (1889). — H. Franzen, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **39**, 2069 (1906); vgl. diese Ztschrft. **50**, 141 (1911). — F. Henrich, a. a. O. — Dorothy Quiggle, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 363 (1936); vgl. diese Ztschrft. **111**, 113 (1937/38). — Ju. I. Tschernjajewa, Betriebslaboratorium (russ.) **8**, 1092 (1939). — L. F. Fieser, Journ. Americ. Chem. Soc. **46**, 2639 (1924); vgl. diese Ztschrft. **72**, 320 (1927). — „Union Apparatebau-Gesellschaft", Karlsruhe. — [3]) F. Henrich, a. a. O. — J. Thiele, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **31**, 1247 (1898); vgl. diese Ztschrft. **57**, 550 (1918). — H. Müller-Neuglück, Wärme **61**, 280 (1938). — Horst Brückner u. A. Bloch, Gas u. Wasserfach **78**, 645 (1935); vgl. diese Ztschrft. **104**, 429 (1936). — [4]) H. W. Stone, Journ. Americ. Chem. Soc. **58**, 2591 (1936). — W. Hempel, Gasanalytische Methoden, 3. Aufl. (1900). — O. von der Pfordten, Ann. der Chem. **228**, 112 (1885); vgl. diese Ztschrft. **26**, 74 (1887). — L. L. de Koninck, Ztschrft. f. angew. Chem. **3**, 727 (1890); vgl. diese Ztschrft. **35**, 198 (1896). — A. Kling u. M. Claraz, Compt. rend. **203**, 319 (1936); vgl. diese Ztschrft. **111**, 113 (1937/38). — L. Moser, Ztschrft. f. anorg. Chem. **110**, 125, 130 (1920); vgl. diese Ztschrft. **76**, 285 (1929). — W. Jefimow, Biochem. Ztschrft. **155**, 371 (1925); vgl. diese Ztschrft. **72**, 323 (1927). — F. B. Gross, Acetylene Journ. **26**, 550 (1924); vgl. diese Ztschrft. **72**, 323 (1927). — W. W. Shdanow u. D. E. Silbermann, Betriebslaboratorium (russ.) **7**, 936 (1938).

in 250 *ccm* Wasser gelöst; sodann wurden 40 *ccm* Kalilauge (500 *g* KOH, gelöst in 700 *ccm* Wasser) hinzugefügt. Die Bestimmung wird wie folgt ausgeführt:

Der Kolben wird evakuiert und der Druck gemessen; dann wird soviel Gas eingelassen, daß der Druck etwa 60—70 *mm* beträgt, worauf der Druck wieder gemessen wird. Nach dem Hinzufügen von 30 *ccm* Reagenslösung wird der Kolben 10—15 Min. lang lebhaft geschüttelt. Der Inhalt erwärmt sich; um zur Originaltension zu kommen, kühlen wir den Kolben ab und lassen ihn nachher sich bei Zimmertemperatur ausgleichen, wozu 25—30 Min. nötig sind. Dann kann der Enddruck beobachtet werden. Nur auf diese Weise bekommt man richtige Ergebnisse. Ohne Kühlung fallen die Resultate immer zu niedrig aus, weil die Wasserdampftension über der erwärmten Flüssigkeit größer ist und von selbst auch innerhalb von 5—6 Stdn. den der Temperatur entsprechenden Wert nicht annimmt Wichtig ist die gute Berührung zwischen dem Gas und dem Absorbens Zweckmäßig ist es, eine Schüttelmaschine anzuwenden.

Die Versuche haben wir mit Handelssauerstoff verschiedener Herkunft angestellt, dessen Reinheit durch Verbrennung mit Wasserstoff bestimmt wurde. Die gewonnenen Daten sind aus der Tabelle I zu entnehmen.

Tabelle I.

Nr.	Verwendeter Sauerstoff *mm* *)	Absorbierter Sauerstoff *mm* *)	%
1	73,50	71,50	97,28
2	223,00	216,00	96,86
3	92,50	89,50	96,80
4	65,50	64,00	97,71
5	61,00	59,50	97,54
6	66,00	64,50	97,73
7	241,00	234,50	97,73
8	49,50	48,00	96,97
9	208,00	202,00	97,11
10	74,50	72,50	97,31
11	144,00	140,00	97,22
12	78,00	76,00	97,44
13	72,50	70,00	96,53
14	49,00	47,50	96,94
15	53,50	52,00	97,20
16	78,50	76,00	96,82
17	146,00	142,00	97,26
18	106,50	103,00	96,71
19	100,00	97,50	97,50
		Mittelwert:	97,19

Reinheit des Sauerstoffs, durch Verbrennung ermittelt: 96,98%.

*) Manometerablesung.

3. Sauerstoffbestimmung mit Triacetyloxyhydrochinon.

Die schnellste Bestimmung des Sauerstoffs geschieht mit Oxyhydrochinon nach F. Henrich[1]). Da die Darstellung dieses Stoffes jedoch sehr umständlich und seine Lösung überhaupt nicht haltbar ist, haben wir das Triacetatsalz nach J. Thiele[2]) angewendet, das, in Lauge gelöst, eine gebrauchsfertige Lösung liefert.

Mit dieser Lösung findet die Absorption innerhalb von 5 Min. statt. Der Inhalt erwärmt sich so, daß die gleiche Behandlung zur Einstellung der richtigen Wasserdampftension, wie früher beschrieben, unerläßlich ist.

Die Zusammensetzung des Reagenses ist folgende: 160 *g* KOH werden in 200 *ccm* Wasser gelöst, dann werden 40 *g* Triacetyloxyhydrochinon hinzugefügt.

Die Versuchsergebnisse finden sich in Tabelle II.

Tabelle II.

Nr.	Verwendeter Sauerstoff *mm* *)	Absorbierter Sauerstoff *mm**)	%
1	57,00	56,00	98,25
2	66,50	65,25	98,12
3	75,25	73,50	97,63
4	97,25	95,25	97,94
5	83,50	82,00	98,20
6	52,75	51,75	98,10
7	59,00	58,00	98,30
8	189,50	187,00	98,68
9	47,25	46,50	98,41
10	66,00	64,75	98,10
		Mittelwert:	98,17

Reinheit des Sauerstoffs, durch Verbrennung ermittelt: 98,50%.
*) Manometerablesung.

In Anwesenheit von CO gibt nur die Natriumhyposulfitlösung richtige Resultate, mit Triacetyloxyhydrochinon fallen die Ergebnisse zu hoch aus. Die mit Natriumhyposulfit gewonnenen Daten sind in der Tabelle III (S. 185) enthalten.

4. Die Bestimmung sehr kleiner Sauerstoffmengen durch Kumulation mit ManganII-hydroxyd.

Die recht kleinen Mengen von Gasen, deren Konzentration in der Mischung höchstens einige Zehntelprozente ausmacht, können weder durch Druckmessung noch durch Volummessung genau bestimmt werden. In

[1]) a. a. O. — [2]) a. a. O.

diesem Falle führt die sogenannte Kumulation zum Ziel, die darin besteht, daß wir das in der zu untersuchenden Gasmischung in sehr kleinen Mengen vorhandene Gas mit einem Absorptionsmittel oder einem geeigneten Reagens irgendwie in Reaktion bringen; seine Menge wird jedoch nicht aus der Volumverminderung berechnet, sondern es wird das Ergebnis der Reaktion gemessen. Wenn genügend große Mengen der Gasmischung zur Verfügung stehen, kann auf Grund dieses Prinzips auch eine recht kleine Menge eines reaktionsfähigen Gases quantitativ genau bestimmt werden.

Tabelle III.

Nr.	Verwendetes Kohlenoxyd *mm**)	Verwendeter Sauerstoff *mm**)	Absorbierter Sauerstoff *mm**)	%
1	158,25	99,50	97,25	97,74
2	68,50	46,00	45,50	98,91
3	150,00	41,00	40,50	98,78
4	277,75	48,50	47,50	97,94
5	53,75	69,00	67,75	98,19
6	132,50	94,50	93,00	98,41
			Mittelwert:	98,33

Reinheit des Sauerstoffs, durch Verbrennung ermittelt: 98,50%.
*) Manometerablesung.

Die Reaktion des Sauerstoffs mit ManganII-hydroxyd bietet uns die Möglichkeit zu einer Kumulation und zu seiner genauen quantitativen Bestimmung. Das Prinzip wurde zuerst im vergangenen Jahrhundert von L. W. Winkler[1]) zur Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs verwertet. Das ManganII-hydroxyd wird vom gelösten oder gasförmigen Sauerstoff sehr leicht nach der folgenden Gleichung oxydiert:

$$Mn(OH)_2 + O = H_2MnO_3.$$

Die manganige Säure macht im sauren Medium aus Kaliumjodid eine dem Sauerstoff äquivalente Menge Jod frei, die mit 0,01 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung titriert werden kann.

$$H_2MnO_3 + 4\,HCl = MnCl_2 + 3\,H_2O + Cl_2$$
$$2\,KJ + Cl_2 = J_2 + 2\,KCl.$$

Benötigt werden folgende Reagenzien:

1. Eine 10% KJ enthaltende 33%ige NaOH-Lösung.
2. 4 n-$MnCl_2$-Lösung.
3. 0,01 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung.
4. Konzentrierte Salzsäure.

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **21**, 2843 (1888); **22**, 1764 (1889); vgl. diese Ztschrft. **28**, 366 (1889).

Auf Gase hat zuerst E. Schulek[1]) dieses Verfahren angewendet, aber seine Einrichtung ist ziemlich kompliziert und dient nur zum qualitativen Nachweis des Sauerstoffs. In unserem 3 Liter-Rundkolben, den wir zur Gasanalyse durch Druckmessung vorgeschlagen haben, ist auch das quantitative Verfahren einfach, bequem und genau durchführbar.

Das Verfahren wird wie folgt ausgeführt: In einen 3 Liter-Rundkolben geben wir 5—10 *ccm* kaliumjodidhaltige Natriumhydroxyd-Lösung hinein; hierauf wird abgesaugt, der Druck gemessen und nach Einführung der zu analysierenden Gasmischung durch nochmaliges Ablesen des Druckes die Menge des Gases bestimmt. Nachher werden 5—10 *ccm* $MnCl_2$-Lösung hinzugefügt. Das am Anfang weiße Mangan II-hydroxyd wird langsam braun und nach etwa 20 Min. ist die Oxydation zu Ende. Ein lebhaftes Umschütteln des Kolbens beschleunigt die Oxydation beträchtlich. Danach führt man 15—30 *ccm* reine konz. Salzsäure ein und titriert das freigemachte Jod in Gegenwart von Stärke als Indikator mit 0,01 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung.

Tabelle IV.

Nr.	Verwendeter Stickstoff *ccm*	Verwendeter und reduzierter Sauerstoff *ccm*	Verwendete 0,01 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung *ccm*	Gefundener Sauerstoff *ccm*	Mittelwert *ccm*	Differenz *ccm*
			30,06	1,6820		
1	8,00	1,6830	30,15	1,6880	1,6860	+ 0,0030
			30,15	1,6880		
			14,98	0,8386		
2	9,00	0,8355	14,88	0,8332	0,8350	— 0,0005
			14,88	0,8332		
			7,49	0,4193		
3	9,50	0,4178	7,39	0,4138	0,4156	— 0,0022
			7,39	0,4138		
			3,50	0,1960		
4	9,80	0,1892	3,40	0,1906	0,1924	+ 0,0032
			3,40	0,1906		
			1,56	0,0871		
5	9,9	0,0827	1,60	0,0898	0,0898	+ 0,0071
			1,65	0,0926		

Wir haben diese Kumulationsmethode mit sehr kleinen Mengen von reinem, später mit durch Äthylen, Acetylen und Kohlendioxyd verdünn-

[1]) Diese Ztschrft. **68**, 22 (1926).

tem Sauerstoff ausprobiert. Die Versuchsergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Die mitgeteilten Zahlen beweisen die Brauchbarkeit der Methode. In Gegenwart von Kohlenoxyd fallen die Sauerstoffkonzentrationen immer zu klein aus, da ein Teil der gebildeten manganigen Säure zur Oxydation des Kohlenoxyds verbraucht wird. In Gegenwart von Kohlenoxyd ist daher die Bestimmung in der oben ausgeführten Form nicht brauchbar.

Tabelle V.

Nr.	Verwendetes Acetylen *ccm*	Verwendeter und reduzierter Sauerstoff *ccm*	Verwendete 0,01 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung *ccm*	Gefundener Sauerstoff *ccm*	Mittelwert *ccm*	Differenz *ccm*
			29,18	1,6330		
1	50,00	1,6370	29,28	1,6390	1,6360	— 0,0010
			29,23	1,6360		
			14,78	0,8276		
2	50,00	0,8292	14,69	0,8223	0,8268	— 0,0024
			14,83	0,8304		
			7,30	0,4094		
3	50,00	0,4091	7,34	0,4102	0,4084	— 0,0007
			7,25	0,4057		

Tabelle VI.

Nr.	Verwendetes Äthylen *ccm*	Verwendeter u. reduzierter Sauerstoff *ccm*	Verwendete 0,01 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung *ccm*	Gefundener Sauerstoff *ccm*	Mittelwert *ccm*	Differenz *ccm*
			29,23	1,6360		
1	50,00	1,6311	29,18	1,6340	1,6363	+ 0,0052
			29,28	1,6390		
			15,27	0,8550		
2	50,00	0,8546	15,22	0,8521	0,8516	— 0,0030
			15,32	0,8577		
			7,44	0,4166		
3	50,00	0,4147	7,49	0,4193	0,4193	+ 0,0046
			7,54	0,4220		

Tabelle VII.

Nr.	Verwendetes Kohlendioxyd *ccm*	Verwendeter und reduzierter Sauerstoff *ccm*	Verwendete 0,01 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung *ccm*	Gefundener Sauerstoff *ccm*	Mittelwert *ccm*	Differenz *ccm*
1	50,00	1,6860	30,01	1,6800	1,6827	— 0,0033
			30,06	1,6827		
			30,10	1,6854		
2	50,00	0,8582	15,37	0,8604	0,8577	+ 0,0005
			15,32	0,8578		
			15,27	0,8549		
3	50,00	0,4297	7,64	0,4275	0,4275	— 0,0022
			7,59	0,4248		
			7,68	0,4302		

Kolozsvár (Ungarn), Institut für anorganische und analytische Chemie an der Universität.

Beiträge zur Gasanalyse. V[1].

Weitere Anwendungen des Druckverfahrens.

Von

Ilona Soos.

[Eingegangen am 12. November 1943.]

Als Ergänzung der von Z. Szabó herausgegebenen Mitteilungen über einige gasanalytische Methoden teile ich nunmehr die Bestimmung des gasförmigen Kohlendioxyds, des gebundenen Kohlendioxyds und des aktiven Sauerstoffs in einer Wasserstoffperoxydlösung unter Anwendung des Druckverfahrens mit[2].

A. Die Bestimmung des gasförmigen Kohlendioxyds.

Das Verfahren ist das früher beschriebene (siehe die frühere Mitteilung), wobei von der Tatsache ausgegangen wird, daß Kalium- und Natriumhydroxyd Kohlendioxyd sehr leicht absorbieren:

$$2\,KOH + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O.$$

[1]) I. Mitt.: Z. Szabó, diese Ztschrft. **126**, 219 (1943). — II. Mitt.: Z. Szabó und Ilona Soos, diese Ztschrft. **126**, 221 (1943). — III. Mitt.: Z. Szabó und Ilona Soos, diese Ztschrft. **126**, 246 (1943). — IV. Mitt.: Z. Szabó und Ilona Soos, diese Ztschrft. **127**, 181 (1944). — [2]) Über ein Verfahren zur Bestimmung von Stickoxyden wird bald an anderer Stelle berichtet.

Der Kolben wird evakuiert, sein Druck gemessen, dann eine bestimmte Menge Gas eingelassen und sein Druck wiederum gemessen. Mit Hilfe eines Trichters gibt man dann so viel 2 n-NaOH-Lösung dazu, daß sie im Überschuß vorhanden ist. Die Reaktion benötigt höchstens 2 Min. bei fortwährendem Schütteln.

Für meine Versuche habe ich Kohlendioxyd aus einer Stahlflasche verwendet, dessen Reinheit durch Absorption in der Hempelschen Pipette (30%ige KOH-Lösung, Volumverfahren) und durch Titration mit $Ba(OH)_2$-Lösung bestimmt wurde.

Die Versuchsergebnisse sind aus der folgenden Tabelle zu ersehen:

Tabelle.

Nr.	Verwendetes Kohlendioxyd *mm**)	Gefundenes Kohlendioxyd *mm**)	%
1	110,00	107,50	97,73
2	195,50	191,50	97,95
3	215,00	210,00	97,68
4	145,00	142,00	97,93
5	111,50	109,00	97,76
		Mittelwert:	97,81

*) Manometerablesung.

Reinheit des Gases, bestimmt mit 30%iger KOH-Lösung in der Hempelschen Pipette 97,78%, durch Titration mit $Ba(OH)_2$-Lösung 97,81%.

B. Die Bestimmung des gebundenen Kohlendioxyds.

Die Bestimmung des gebundenen Kohlendioxyds geschieht bisher entweder titrimetrisch oder mit dem Verfahren von Fresenius-Classen. Mit Hilfe des Druckverfahrens kann ich das gebundene Kohlendioxyd schnell, genau und ohne Maßflüssigkeit bestimmen. Der Vorteil des Druckverfahrens im Vergleich zu der Methode von Fresenius-Classen besteht darin, daß es viel einfacher und schneller durchführbar ist, im Vergleich zu der titrimetrischen Methode, daß die gebundene Kohlensäure in einer Messung zu ermitteln ist.

Für meine Versuche wurde gereinigtes, in mit Kohlendioxyd gefülltem Exsiccator getrocknetes Kaliumhydrogencarbonat verwendet. Man verfährt folgendermaßen:

Auf der analytischen Waage werden 2—3 *g* $KHCO_3$ abgewogen, die in den Kolben gegeben werden; dann wird der Kolben evakuiert und der Druck im Kolben gemessen. Mit Hilfe eines Trichters fügt man einen kleinen Überschuß von 10%iger Schwefelsäure hinzu; nachdem das Auf-

brausen nachgelassen hat, mißt man erneut den Druck im Kolben. Die Differenz zwischen den beiden Druckmessungen gibt die Menge des Kohlendioxyds an.

Die Versuchsergebnisse sind aus der folgenden Tabelle zu entnehmen:

Tabelle.

Nr.	Verwendet $KHCO_3$ g	Gefunden $KHCO_3$ g	%
1	3,4605	3,4570	99,90
2	3,5870	3,5960	100,20
3	2,7210	2,7080	99,54
4	3,4278	3,4120	99,56
5	4,1773	4,1800	100,10
		Mittelwert:	99,86

Das gebundene Kohlendioxyd wurde auch nach der Methode von Fresenius-Classen bestimmt, wobei 100,16% ermittelt wurden.

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, weichen die Resultate um $\pm$ 0,5—1,0% vom theoretischen Wert ab.

C. Die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes einer Wasserstoffperoxydlösung.

Außer den allgemein üblichen oxydimetrischen und jodometrischen Methoden finden sich in der Literatur auch gasanalytische Methoden für die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs im Wasserstoffperoxyd. Die gasanalytische Bestimmung geschieht bislang entweder mit dem von W. Knop[1]) vorgeschlagenen und später von P. Wagner[2]) verbesserten Azotometer oder mit dem von G. Lunge[3]) empfohlenen Gasvolumeter. Lunge zersetzt das Wasserstoffperoxyd in saurer Lösung mit $KMnO_4$. J. Quincke[4]) führt die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds in alkalischer Lösung mit Kaliumeisen II-cyanid durch. W. M. Dehn[5]) zersetzt das Wasserstoffperoxyd mit Alkalihypobromitlösung.

Einfach, schnell und genau kann man das Wasserstoffperoxyd mit dem von uns vorgeschlagenen Druckverfahren bestimmen, das ohne weiteres in dem mit Normalschliff und Glashahn versehenen Kolben ohne Schwierigkeit durchgeführt werden kann. Man verfährt folgendermaßen:

[1]) Diese Ztschrft. **25**, 301 (1886). — [2]) Berl-Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., Bd. I, S. 606 (1931). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **32**, 76, 579 (1893). — Siehe auch Berl-Lunge, a. a. O., S. 623. — [4]) Diese Ztschrft. **31**, 1 (1892). — [5]) Journ. Americ. Chem. Soc. **29**, 315 (1907). — Siehe auch diese Ztschrft. **45**, 604 (1906).

In den Kolben wird die nötige Menge $KMnO_4$-Lösung gegeben, die mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert wird. Dann wird der Kolben evakuiert, der in ihm herrschende Druck gemessen und mit Hilfe des Trichters eine abgemessene Menge Wasserstoffperoxyd eingetragen. Der Trichter wird mit 10 *ccm* Wasser nachgewaschen. Nach gutem Durchschütteln des Kolbeninhaltes wird nach ungefähr 5 Min. erneut der im Kolben herrschende Druck gemessen. Die Differenz zwischen den beiden Messungen gibt die Menge des freigewordenen Sauerstoffs an.

Die Versuche werden mit 3-, 6- und 10%iger Wasserstoffperoxydlösung durchgeführt.

Die Versuchsergebnisse sind aus der folgenden Tabelle zu ersehen:

Tabelle.

Nr.	Verwendete H_2O_2-Lösung *ccm*	Konzentration der verwendeten H_2O_2-Lösung %	Gefundene Konzentration der H_2O_2-Lösung %	Differenz %
1	10,00	3,647	3,644	— 0,003
2	„	„	3,639	— 0,008
3	„	„	3,644	— 0,003
4	„	„	3,639	— 0,008
5	„	„	3,644	— 0,003
6	„	6,318	6,318	± 0
7	„	„	6,304	— 0,014
8	„	„	6,324	+ 0,006
9	„	„	6,327	+ 0,009
10	„	„	6,322	+ 0,004
11	„	11,320	11,340	+ 0,020
12	„	„	11,345	+ 0,025
13	„	„	11,320	± 0
14	„	„	11,310	— 0,010
15	„	„	11,330	+ 0,010

Wenn die Konzentration der Wasserstoffperoxydlösung zu hoch ist (über 10%), sind die Bestimmungen nicht genau. Die Differenz kann bis 2—3% betragen. Das ist darauf zurückzuführen, daß man die Wasserstoffperoxydlösungen nur durch den Trichter in den Kolben eintragen kann; ist dabei die Lösung zu konzentriert, so verursacht sogar schon ein Tropfen Verlust bereits bemerkenswerte Druckänderungen. In diesem Falle muß man die Lösung vor der Messung verdünnen.

Kolozsvár (Ungarn), Institut für anorganische und analytische Chemie an der Universität.

Beiträge zur Gasanalyse. VI[1]).

Oxydimetrische Ausführung der Winklerschen Sauerstoffbestimmung.

Von

Z. Szabó.

[Eingegangen am 11. Dezember 1943.]

Vor kurzem hat W. Leithe[2]) ein Verfahren mitgeteilt, nach dem die Bestimmung des gelösten bzw. gasförmigen Sauerstoffs ohne Jod auf oxydimetrische Weise ausgeführt wird. Das Wesentliche seines Verfahrens ist, daß EisenII-hydroxyd den Sauerstoff aufnimmt und der Rest des unverändert gebliebenen EisenII-salzes mit Permanganat titriert wird.

Wir wollen die Schwierigkeiten, die der glatten Verwirklichung dieser einfachen Idee entgegenstehen, hier nicht näher erörtern, sie werden in den Mitteilungen von Leithe ausführlich diskutiert. Doch müssen wir auf die Tatsache hinweisen, daß die Benutzung von MnanganII-hydroxyd zwei erhebliche Vorteile gegenüber dem EisenII-hydroxyd bietet: Die Aufnahme des Sauerstoffs erfolgt bedeutend schneller und die verwendete MnanganII-salzlösung ist unveränderlich. Im Verfahren von Leithe muß die sehr unbeständige EisenII-salzlösung als Grundlösung sogar in genau abgemessener Menge angewendet werden.

Da aber der Jodmangel die Umstellung immer weiterer jodometrischer Verfahren auf andere Ausführungsweisen erzwingt, haben wir versucht, die jodometrische Sauerstoffbestimmung nach L. W. Winkler in eine oxydimetrische Methode umzuwandeln. Das konnte um so leichter geschehen, da die MnanganIII-verbindungen durch Oxalsäure glatt reduziert und auf diese Weise leicht gemessen werden können. Die genau abzumessende Oxalsäurelösung ist sehr titerbeständig und wird erst am Ende der Bestimmung zu der Probe hinzugefügt, wodurch eine Veränderung des Sauerstoffgehaltes weitgehend vermieden wird, was bei der Methode von Leithe nicht immer gewährleistet ist.

Dieser Gedanke liegt eigentlich auch dem Verfahren von Chr. Siegert[3]) zugrunde, der aber das MnanganII-hydroxyd erst mittels Kaliumhydrogencarbonats in Carbonat überführt. Diese Behandlung macht das Verfahren nicht nur langwieriger, sondern kann auch zu groben Versuchsfehlern führen. Erstens können die den Kaliumhydrogencarbonatstückchen anhaftenden Luftblasen neue Sauerstoffmengen zum MnanganII-hydroxyd führen, zweitens kann dadurch, daß die über dem Niederschlag stehende Lösung weggegossen wird, ein Teil des MnanganII-hydroxyds,

[1]) V. Mitt.: Ilona Soos, diese Ztschrft. **127**, 188 (1944). — [2]) Chemie **56**, 151, 235 (1943). — [3]) Angew. Chem. **53**, 235 (1940).

das nach ½ Stde. Stehen zum Teil noch in kleinen Flocken schwebt, verlorengehen, wodurch ein nicht zu unterschätzender Verlust zustande kommt[1]). Wie unsere unten angeführten Versuche beweisen, ist eine vorherige Umwandlung des MnII-hydroxyds in Carbonat ganz überflüssig, da durch Ansäuern eine gegen Sauerstoff absolut unempfindliche Lösung entsteht, deren Oxydationsvermögen dem ursprünglich vorhandenen Sauerstoffgehalt äquivalent ist.

Man nimmt eine starke Natronlauge ohne KJ sowie die übliche MnII-salzlösung und stellt das MnII-hydroxyd her. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, wird konz. Schwefelsäure hinzugefügt und die braun gewordene Lösung, in der noch nicht gelöste MnIII-hydroxydteile schwimmen, in gemessene Oxalsäurelösung gegossen. Ein gelindes Erwärmen auf 35—40° C klärt die Lösung, und die überschüssige Oxalsäure kann mit Permanganatlösung zurücktitriert werden. Um möglichst genaue Resultate zu erzielen, verwendet man 0,02 n-Lösungen. Der Endpunkt der Titration kann auch mit diesen Lösungen in einer Flüssigkeitsmenge von 300—500 *ccm* auf 1—2 Tropfen genau festgestellt werden.

Die Oxalsäure ist nach Angabe von F. P. Treadwell[2]) in Gegenwart von Schwefelsäure viel haltbarer als in reiner Lösung. Man wägt die nötige Menge Oxalsäure ab und löst sie in destilliertem Wasser auf. Nach der Auflösung fügt man so viel Schwefelsäure hinzu, daß jedes Liter der Lösung 50 *ccm* konz. Schwefelsäure enthält. Wir konnten Änderungen im Titer einer solchen Lösung nicht wahrnehmen.

Der Titer der 0,02 n-Permanganatlösung, die zuerst z. B. auf jodometrischem Weg eingestellt worden ist, kann auf die Oxalsäure immer neu gestellt und kontrolliert werden. Eine bemerkenswerte Änderung innerhalb einiger Wochen konnte auch in diesem Falle nicht beobachtet werden.

Die Anwesenheit von Chlorid-Ion macht die Titration mit Permanganat nur in Abwesenheit von MnII-Ion unmöglich. Nach unseren Erfahrungen reicht die hinzugefügte MnII-salzkonzentration vollkommen aus, um die schwache Rosafarbe der warmen Lösung nach der Beendigung der Titration innerhalb 1 Min. zu erhalten.

---

[1]) In einem Versuch haben wir die überstehende Lösung durch einen Heber in angesäuerte Kaliumjodidlösung gesaugt und auf das ausgeschiedene Jod 1,58 *ccm* 0,02 n-$Na_2S_2O_2$-Lösung verbraucht. Das entspricht 0,68 *ccm* O_2. Der Rest in der Sauerstoff-Flasche wurde, wie unten, titriert, wobei 5,56 *ccm* O_2 gefunden wurden. Die Summe dieser beiden Zahlen gibt die jodometrisch gefundene Sauerstoffmenge von 6,24 *ccm* an. — [2]) Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 11. Aufl., II, S. 515 (1923). — Siehe auch E. Riegler, diese Ztschrft. **35**, 522 (1896).

Die nötigen Lösungen sind:

1. NaOH-Lösung: Man löst 325 *g* reines Natriumhydroxyd [nicht ex alcohole depuratum!] in 1 *l* destilliertem Wasser auf.

2. ManganII-sulfatlösung. Man löst 400 *g* reines ManganII-sulfat ($MnSO_4 . 5 H_2O$) in 1 *l* destilliertem Wasser auf.

3. Konz. Schwefelsäure. Man nimmt die reine Schwefelsäure des Handels.

4. 0,02 n-Oxalsäure. Man löst 1,26 *g* reine Oxalsäure ($C_2H_2O_4 . 2 H_2O$) in 400—500 *ccm* destilliertem Wasser auf, fügt 50 *ccm* konz. Schwefelsäure hinzu und ergänzt die Lösung auf 1 *l*.

5. 0,02 n-Permanganatlösung. Man verdünnt die übliche 0,1 n-Lösung auf das Fünffache.

Die Ausführung der Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs geschieht demnach wie folgt:

1. Titerstellung der Oxalsäure. Um das Verhältnis der Oxalsäure zu der 0,02 n-Permanganatlösung festzustellen, gibt man 20 *ccm* schwefelsäurehaltige 0,02 n-Oxalsäurelösung in einen weithalsigen Erlenmeyerkolben und gießt schätzungsweise 250—300 *ccm* Leitungswasser, nun das zu untersuchende Wasser, dann 5 *ccm* konz. Schwefelsäure, 3 *ccm* Natronlauge und nach dem Umrühren 3 *ccm* der ManganII-salzlösung hinzu. (Nicht verwechseln!) Der Kolben wird auf dem Drahtnetz auf 35—40° C erwärmt und mit der 0,02 n-Permanganatlösung titriert. Die Titration ist beendigt, wenn sich die Lösung innerhalb ½ Min. nicht entfärbt.

2. Messung des gelösten Sauerstoffs. In die nach der allgemein bekannten Vorschrift genommene Probe pipettiert man 3 *ccm* NaOH-Lösung und gleich nachher 3 *ccm* ManganII-salzlösung auf den Flaschenboden ein und verschließt mit dem eingeschliffenen Stöpsel. Umschwenken begünstigt die vollständige Aufnahme des gelösten Sauerstoffs. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat (¼—½ Stde.), läßt man aus einer Pipette 5 *ccm* konz. Schwefelsäure dicht über den Niederschlag einfließen, verschließt die Flasche wieder und schwenkt sie einige Male um. Jetzt mißt man 20 *ccm* Oxalsäurelösung in einen weithalsigen Erlenmeyerkolben (Inhalt 500 *ccm*) ab, zu der der angesäuerte Inhalt der Flasche hinzugegossen wird. Der Kolben wird auf dem Drahtnetz auf 35—40° C erwärmt, wobei sich die Lösung klärt; man titriert dann die überschüssige Oxalsäure mit Permanganat zurück. Die Differenz der bei der Titerstellung von Oxalsäurelösung verbrauchten Kubikzentimeter Permanganatlösung und des bei der Rücktitration gefundenen Permanganatverbrauches gibt die gesuchte Sauerstoffmenge an.

1 *ccm* 0,02 n-Permanganatlösung entspricht 0,1120 *ccm* Sauerstoff bei Normalbedingungen.

Beim Ausprobieren des Verfahrens füllte man einen 50 *l*-Ballon mit Leitungswasser und stellte durch Hineinblasen von Luft verschiedene Sauerstoffkonzentrationen ein. Die Probe wurde durch Heber genommen.

Die Beleganalysen haben die folgenden Ergebnisse geliefert.

Tabelle I.

Verbrauchte 0,02 n-$KMnO_4$-Lösung *ccm*	Inhalt der O_2-Flasche *ccm*	O_2 oxydimetrisch gefunden *ccm/l*	Mittel	O_2 jodometrisch gefunden *ccm/l*
13,95	272,20	5,86		
14,20	274,44	5,92	5,91	5,92
14,38	277,01	5,94		
15,10	277,15	6,26		
15,02	277,44	6,28	6,25	6,28
14,72	277,20	6,22		

Wenn nach dem Ansäuern der Lösung die Reduktion durch Oxalsäure nicht sofort, sondern erst nach 12 Stdn. erfolgt, ist kein Rückgang des Oxydationsvermögens der Lösung festzustellen.

Bei nitrathaltigen oder durch organische Substanzen verunreinigten Wässern kann die jodometrische Methode unverändert nicht ausgeführt werden. Unser Verfahren ist ohne jegliche Änderung anwendbar, nur muß noch nachträglich eine Korrektur ermittelt werden. Diese Korrektur ist sehr leicht zu erhalten und stammt in ihrer ursprünglichen Form noch von L. W. Winkler[1]). Natürlich muß sie meinem oxydimetrischen Verfahren angepaßt werden.

Man gibt zu 250 *ccm* destilliertem Wasser 1 *ccm* der ManganII-sulfatlösung und ebensoviel von der kein Kaliumjodid enthaltenden Natronlauge, fügt dann sofort 250 *ccm* 10%ige Schwefelsäure hinzu, in der 5 *g* krystallisiertes ManganII-sulfat gelöst sind.

Nach der Klärung der Flüssigkeit werden 100 *ccm* dieser Lösung einmal mit 100 *ccm* des zu untersuchenden Wassers, ein anderes Mal mit 100 *ccm* destilliertem Wasser vermischt; nach 5 Min. wird mit abgemessener Oxalsäurelösung (5 *ccm*) gemischt; der Überschuß wird zurücktitriert.

Diese Korrektur hat den Vorteil, daß sie auf derselben Reaktion beruht wie die Methode.

In einem Wasser, das bei Zimmertemperatur mit Luft gesättigt wurde, haben wir 5,78 *ccm* Sauerstoff gefunden. Nachher haben wir 20 *mg* Natriumnitrit je Liter Wasser hinzugefügt, den Sauerstoffgehalt bestimmt und den Korrekturwert, wie oben, ermittelt. Die Ergebnisse sind:

[1]) Diese Ztschrft. **53**, 665, 668 (1914).

Tabelle II.

Verbrauchte 0,02 n-$KMnO_4$-Lösung *ccm*	Korrektur 0,02 n-$KMnO_4$-Lösung *ccm*	Inhalt der O_2-Flasche *ccm*	O_2 gefunden *ccm/l*
8,82	5,10	272,20	5,86
8,82		274,44	5,71

Vor kurzem haben wir[1]) ein Verfahren mitgeteilt, nach dem sehr kleine Sauerstoffmengen mit hoher Genauigkeit zu bestimmen sind. Die Methode beruht auf dem Winklerschen Prinzip und ihre Ausführung ist jodometrisch. Wir haben keinen Zweifel, daß das Verfahren in obigem Sinne auch oxydimetrisch und sogar bei größeren Sauerstoffkonzentrationen ausführbar ist.

Kolozsvár (Ungarn), Institut für anorganische und analytische Chemie an der Universität.

Praktische Winke zur Ausführung titrimetrischer Bestimmungen.

Von

E. Schulek, Budapest.

[Eingegangen am 5. Juli 1943.]

In der letzten Zeit haben wir eine Reihe von Sulfidbestimmungen in Thermalwässern auf jodometrischem Wege auszuführen gehabt. Der Endpunkt war in diesen Versuchen wegen der großen Flüssigkeitsmengen (500—1000 *ccm*), die von dem ausgeschiedenen fein verteilten Schwefel in bläulicher Farbe opalisierten, schwer zu treffen. Diese Schwierigkeiten konnten durch den einfachen Kunstgriff behoben werden, daß wir die zu titrierende Flüssigkeit gegen Ende der Titration in zwei Teile teilten und in gleich großen und gleichfarbigen Kolben abwechselnd tropfenweise mit 0,01 n-Natriumthiosulfatlösung versetzten, bis nach Zugabe von 1 Tropfen Maßlösung der Inhalt der Kolben im Farbton keinen Unterschied mehr aufwies.

Da in solchen Fällen auch der Titrierfehler zu bestimmen ist, haben wir diesen in der vereinigten austitrierten Lösung nach Hinzugabe der gleich großen, genauen Menge von 0,01 n-$KH(JO_3)_2$-Lösung ermittelt, wie sie bei der obigen Bestimmung unter denselben Verhältnissen gegen Ende der Titration in der geteilten Flüssigkeit festgestellt wurde.

Das beschriebene einfache Verfahren kann meines Erachtens mutatis mutandis auch bei anderen titrimetrischen Aufgaben Verwendung finden.

[1]) Z. Szabó und Ilona Soos, diese Ztschrft. **127**, 184 (1944).

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

K. Fresenius.

Laboratoriumsgeräte. Eine neue Art von Schliffverbindungen an Vakuumapparaten beschreibt G. Valensi[1]). Die zu verbindenden Rohrteile haben konische Enden, die genau aufeinander aufgeschliffen sein müssen, und sind durch ein entsprechendes, ebenfalls geschliffenes Ringstück verbunden. Diese Art von Verbindungen läßt sich leicht und schnell an- und abmontieren.

Einen fettfreien Hochvakuumhahn haben R. H. Crist und F. B. Brown[2]) empfohlen. Die Einzelheiten der Konstruktion zeigt eine Abbildung in der Originalarbeit. Die Vorrichtung ist von Vorteil für die Analyse von Gasen, da Verunreinigungen durch Hahnfett ausgeschlossen sind.

Ein Ventil mit selbsttätiger Regulierung haben L. Williams und A. H. Wilson Busby[3]) konstruiert, das dicht, leicht und genügend widerstandsfähig sein und ein Volumen von 30 *l* in etwa 3 Min. durchlassen soll.

Ein fettfreier Absperrhahn wird von L. S. Echols jun.[4]) beschrieben (Abbildung 29). Man ändert einen gewöhnlichen Quecksilberdichtungshahn ab, indem man ein Ausgleichsrohr m anbringt, mit dem man das System einschließlich des Absperrhahnes luftleer machen kann, ohne auf das Küken einen abwärts gerichteten Druck auszuüben. Um den Hahn gegen einen Zufluß durch die Rohrleitung zu dichten, kann man eine kleine Menge Quecksilber in die Rohrleitung mittels des Röhrchens c einführen, das 1 *m* lang ist und durch einen gewöhnlichen, mit Graphit geschmierten Hahn verschlossen ist, der am unteren Rohrende angebracht ist. Ein kleines Ventil t ist in die Rohrleitung eingeschaltet, um etwaige Quecksilbertröpfchen aufzufangen, die in das Gas geraten sein könnten.

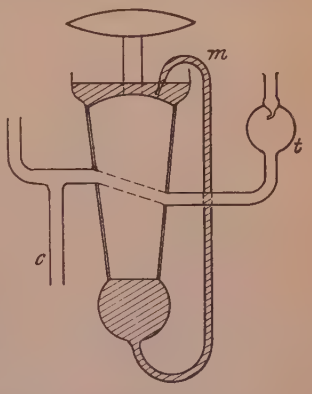


Abb. 29.

Der Hahn hat sich in längerem Gebrauch wohl bewährt, ist unempfindlich gegen Temperaturwechsel und schaltet die Verzögerungswirkungen, die bei Verwendung gefetteter Hähne vorkommen, vollständig aus.

Einen verbesserten Dreiwegehahn haben M. A. Smith und F. L. Hayes[5]) konstruiert. Die üblichen Hähne haben im Hahnküken

[1]) Bull Soc. chim. de France [5] **5**, 1415 (1938). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **11**, 396 (1939). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 512 (1938). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 527 (1938). — [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **11**, 397 (1939).

die zwei Bohrungen so dicht nebeneinander, daß leicht Undichtigkeiten entstehen. Der neue Hahn vermeidet diesen Fehler dadurch, daß die beiden Bohrungen im Hahnküken im rechten Winkel zueinander angebracht sind, so daß die Öffnungen um 90° von einander entfernt sind.

Fettfreie Vakuumventile beschreibt C. H. Townes[1]). Als Dichtungsmittel dient nur Quecksilber oder Quecksilber und fein verteilter Graphit.

Eine verbesserte Klammer für Capillaren beschreibt H. K. Alber[2]). Die Klammer, die auf dem Mikroskoptisch Platz hat, dient dazu, feine Glascapillaren zur Messung ihres Lumens unter dem Mikroskop in der richtigen Lage festzuhalten.

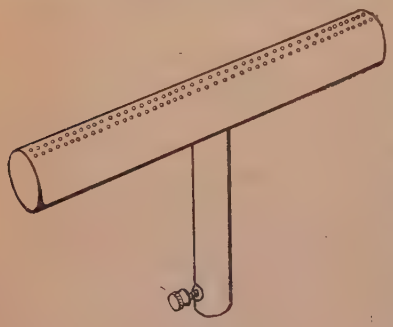


Abb. 30.

Einen Langbrenneraufsatz für Bunsenbrenner haben A. Knoll und J. Schukal[3]) hergestellt. Er besteht, wie Abb. 30 zeigt, aus einem Stück Messingrohr von 18 *cm* Länge und 25 *mm* Durchmesser, dessen Enden mit Messingkappen verschlossen sind. Entlang der Oberseite des Rohres sind zwei Reihen von je 46 Löchern mit je 1,4 *mm* Durchmesser und 4,8 *mm* Abstand voneinander eingebohrt. Das Zuleitungsrohr ist 11,4 *cm* lang, hat etwa 13 *mm* Durchmesser und ist unten in die Mitte des Brennerrohrstücks eingeschraubt und eingelötet. Eine Halteschraube am unteren Ende des Zuleitungsrohres gestattet Einstellung am Bunsenbrennerrohr auf beliebige Höhe.

Über die Herstellung von Tiegeln aus geschmolzener Magnesia berichten E. P. Barrett und W. F. Holbrook[4]).

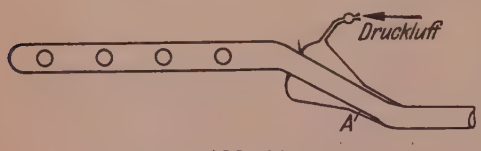


Abb. 31.

Ein Rauchrohr für Mikrokjeldahlkochung hat J. S. Blair[5]) empfohlen. Er leitet in den durch einen Pfeil bezeichneten Stutzen (Abb. 31) Druckluft, die dann durch den engen ringförmigen Raum bei A entweicht und dabei die Dämpfe in das Austrittsrohr reißt. Dem ganzen Apparat gibt man eine leicht geneigte Stellung, sodaß etwa auftretendes flüssiges Kondensat aus dem Ausgangsrohr abfließt.

Ein neuer Gastiegelofen nach Treichel wird in der Chemikerzeitung beschrieben[6]). Er ist in seinem am meisten beanspruchten Teil aus hochhitzebeständigem Stahl, im übrigen aus Eisenblech gefertigt und ist

[1]) Rev. sci. Instruments **9**, 428 (1938). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 348 (1938). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 348 (1938). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 91 (1938). — [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 112 (1938). — [6]) Chem. Ztg. **63**, 133 (1939).

für Tiegel von etwa 35 *mm* Höhe und 40 *mm* Durchmesser geeignet. Durch die Wärmestauung lassen sich binnen kurzer Zeit sehr hohe Temperaturen erreichen, die etwa 100° C unter der des betr. Gasheizwertes liegen, also z.B. bei einem Teclubrenner bei 1100° C, bei einem Franckebrenner ohne Gebläseluft bei 1200° C.

Reaktionsgefäße für Druckversuche beschreibt A. V. Grosse[1]). Er setzt Gefäße, die mit Capillaren versehen sind, in einen zylindrischen Hochdruckautoklaven nach W. N. Ipatjew[2]) ein und vermeidet damit alle Schwierigkeiten, die durch Angreifbarkeit der Gefäßwände oder katalytische Einwirkung derselben in unerwünschter Weise verursacht werden. Die Wirkungsweise der Capillaren beruht auf der Tatsache, daß die Diffusion der Gase und Dämpfe durch Capillaren unter Druck ganz außerordentlich langsam stattfindet. Außerdem bieten Capillaren einen Widerstand gegen plötzliche Strömungen nach innen oder außen; gleichzeitig verhindert dieser Widerstand keine Druckdifferenzen zwischen Außen- und Innenseite des Reaktionsgefäßes, und der Ausgleich geschieht ganz rasch, so daß Gase leicht hineingedrückt oder aus dem Gefäß herausgelassen werden können. Mit etwas Erfahrung ist es einfach, den richtigen Gasdruck, die Länge und die Bohrung der Capillare durch einen Sonderversuch nach Wunsch zu ermitteln. Diese Druckgefäße haben sich in jahrelanger Praxis bewährt.

Laboratoriumskolonnen mit Siliciumcarbidfüllung haben H. J. Hall und G. B. Bachman[3]). beschrieben. Nach den Versuchen der Verfasser ist das Siliciumcarbid ebenso wirksam wie irgendwelche anderen Kolonnenfüllungen.

Ein Zimmer mit Einrichtungen für das Arbeiten mit Gasgeräten, besonders bei Verwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit, beschreibt A. Klemenc[4]). Er nimmt vor allem Bezug auf die Ausführungen von A. Stock[5]) bezüglich der Giftigkeit von Quecksilberdampf und schlägt Anordnungen vor, die ein unbeachtetes Verlorengehen von Quecksilber im Laboratoriumsraum auf ein Mindestmaß beschränken. Alle Tische und Gestelle sind so hoch über dem Fußboden, der mit fugenfreiem Linoleum dicht belegt ist und nach einer Stelle in der Mitte hin Neigung hat, an eisernen Trägersystemen angebracht, daß die Reinigung des Fußbodens keine Schwierigkeit bietet; die Wände haben einen sehr glatten, abwaschbaren Ölanstrich, der Raum ist (für spektrographische Arbeiten) verdunkelbar. Durch ein Ventilatorenpaar, von denen der eine frische, im Winter besonders angewärmte Außenluft ansaugt, der andere die Luft aus dem Raum absaugt, wird der ganze Raum derart gelüftet, daß je Stunde etwa 8facher Luftwechsel stattfindet. Die Apparateteile stehen statt auf gewöhnlichen Tischen auf gelochten Eisenblechen auf fugenfreien Schieferplatten, so daß eine Ansammlung von Quecksilber unter den Füßen des Apparates ausgeschlossen ist. Wie

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **60**, 212 (1938). — [2]) W. N. Ipatjew und A. V. Grosse, Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 1618 (1935). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 548 (1938). — [4]) Ztschrft. f. Elektrochem. **44**, 243 (1938). — [5]) Angew. Chem. **42**, 999 (1929).

die Anordnung dieser Gestelle bautechnisch zu lösen ist, zeigt der Verfasser an mehreren schematischen Zeichnungen und Photographien, die nebst ausführlichen Erläuterungen im Original einzusehen sind.

Eine Schüttelmaschine haben H. Kühne und A. Bellmann[1]) konstruiert. Die Maschine besteht aus einem Elektromotor, der durch Riemenantrieb über ein Schwungrad mit gekröpfter Welle durch eine Pleuelstange einen Schlitten in rasche hin- und hergehende Bewegung versetzt. Auf diesen Schlitten lassen sich durch geeignete, mit Filz bekleidete Haltevorrichtungen die verschiedenen Gefäße, die geschüttelt werden sollen, befestigen. Die Schüttelgeschwindigkeit richtet sich nach der Viscosität der Probe und kann zwischen 150 und 360 Umdr./Min. eingestellt werden. Durch eine besondere Vorrichtung kann das Grundbrett auch noch seine Lage gegen den Horizont etwa 2—4 mal je Minute ändern, so daß der in den zu schüttelnden Rohren befindliche Luftraum von einem Ende zum anderen wandert und hierdurch die Mischungswirkung vervollständigt wird (Abbildung im Original).

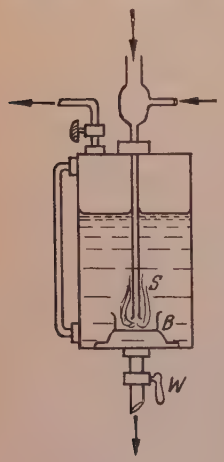


Abb. 32.

Verbesserte Wasserstrahlgebläse empfiehlt J. Haller[2]). Er stellt den Mißstand der vielbenutzten Gebläsemodelle, daß ein großer Teil der Preßluft durch den unteren Wasserablaufhahn W (in Abb. 32) entweicht und dadurch der Wasseraufwand nicht voll ausgenutzt wird, dadurch ab, daß er entweder das untere Ende des inneren Wasserstrahlrohres mit einem leinenen Säckchen S oder mit einem dünnmaschigen Sieb aus Messingdrahtnetz umgibt und bei noch ungenügender Wirkung auf den Boden des Apparates ein kleines Blechgefäß B lötet, in das das Wasserstrahlrohr hineintaucht. Dann erzielt man auch bei größtem Wasserverbrauch quantitative Luftabscheidung.

Über eine Laboratoriumsumlaufpumpe aus Glas hat W. H. Albrecht[3]) berichtet. Die sauber geschliffene und polierte Welle und das Jenaer KPG-Rohr[4]) der Firma Schott & Gen., Jena[5]), beide genau geschliffen und feuerpoliert, werden zu dem Jenaer KPG-Rührwerk zusammengesetzt und in die Umlaufpumpe eingesetzt und ermöglichen es, selbst bei relativ hohen Temperaturen in der Minute 4 *l* Wasser durch ein Rohr von 5 *mm* Durchmesser auf etwa 2 *m* Höhe zu heben; die Pumpe zeigt dabei auch im Dauerbetrieb keine Abnutzung und braucht weder überwacht noch geschmiert zu werden.

Einen praktischen Destillierhahn mit Einheitsschliff schlägt H. Hillemann[6]) zur Vakuumdestillation kleinerer Mengen vor.

---

[1]) Chem. Ztg. **61**, 994 (1937). — [2]) Chem. Ztg. **62**, 902 (1938). — [3]) Chem. Fabrik **10**, 470 (1937). — [4]) Nach besonderem Verfahren geformtes, spiegelblankes, feuerpoliertes Rohr. — [5]) P. H. Prausnitz, Chem. Ztg. **63**, 109 (1939). — [6]) Chem. Fabrik **11**, 145 (1938).

Der Bau und die Handhabung des Hahnes sind in der Arbeit dargestellt und beschrieben.

Einen Apparat zum Verdampfen von Lösungen an Elektroden beschreibt H. A. Wilhelm[1]). Die Vorrichtung wurde besonders zum Verdampfen bestimmter Lösungsmittelmengen für spektrographische Analysen konstruiert.

Einen Vorerhitzer aus Kupferrohr empfehlen W. MacNevin und H. S. Clark[2]). Er dient dazu, Luft oder Sauerstoff von oxydierbaren Verunreinigungen zu befreien, und besteht aus einem 1 *m* langen Rohr aus Handelskupfer von 5 *mm* äußerem Durchmesser und 1 *mm* Wandstärke, dessen mittlerer Teil spiralig gebogen ist. Die Innenseite des Rohres ist durch Erhitzen im Sauerstoffstrom mit einer Kupferoxydschicht überzogen. Die Spirale wird mit einem Gasbrenner erhitzt. Der Apparat hat sich bei der Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischer Substanz bewährt.

Eine Ölfalle zum Gebrauch an Öldiffussionspumpen haben K. R. More, R. F. Humphreys und W. W. Watson[3]) konstruiert. In die Zuleitung zur Pumpe wird ein Behälter für Trockeneis (festes Kohlendioxyd) eingebaut, der außen von zwei schraubenförmigen Flächen umgeben ist (Abb. 33). Dadurch wird das Zurückdiffundieren von Öldämpfen in die Versuchsapparatur verhindert.

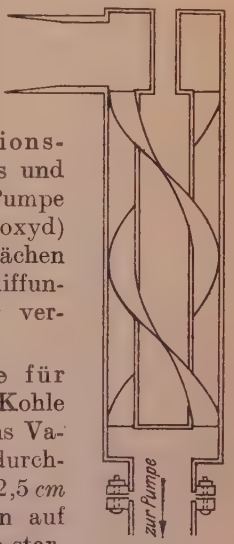


Abb. 33.

Ein neues Gefäß mit Absorptionskohle für Öldämpfe schlägt P. A. Anderson[4]) vor. Die Kohle wird in einem mit Graphitelektroden versehenen, ins Vakuum eingebrachten Gefäß mit Hilfe direkten Stromdurchganges erwärmt. So kann man eine Kohlensäule von 2,5 *cm* Durchmesser und 10 *cm* Länge in einigen Minuten auf 800—900 ° C bringen durch Ströme, die einen 1,5 *mm* starken W-Draht nicht überlasten und gründliche Ausheizung der Kohle, die sonst Tage dauert, in einigen Stunden bewerkstelligen.

Einen automatischen Schwefelwasserstoffentwickler haben G. Atchison und D. O. Holland[5]) hergestellt. Sie entwickeln Schwefelwasserstoff in einem elektrisch geheizten Glasrohr und leiten ihn in eine Vorratsflasche, aus der er zum Gebrauch entnommen wird. Druckänderungen im Vorratsgefäß wirken auf einen Schwimmer, der jeweils den Heizstrom ein- und ausschaltet und so die Erzeugung automatisch regelt.

Über die Anwendung neuer Capillaren in der Polarographie haben H. Siebert und T. Langer[6]) gearbeitet. Die Verfasser teilen

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 327 (1938). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 338 (1938). — [3]) Rev. sci. Instruments **8**, 263 (1937). — [4]) Physic. Rev.[2] **52**, 257 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 4071 (1937). — [5]) Journ. Chem. Educat. **14**, 581 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3081 (1938). — [6]) Chem. Fabrik **11**, 141 (1938).

mit, daß von der Firma Schott & Gen., Jena, zylindrische Capillaren aus Thermometerglas mit etwa 50 μ Durchmesser und 1,5—2 *mm* Wandstärke hergestellt werden, die am besten in Stücken von 10 *cm* Länge, an beiden Enden zugeschmolzen, bezogen werden. Zur Verwendung setzt man die Capillaren zwecks Verbindung mit dem Niveaugefäß an ein weiteres Glasrohr an und bricht dann die Capillare in einer Entfernung von 6—8 *cm* von der Ansatzstelle ab. Soll die Capillare nun noch um ein kleines Stück verkürzt werden, dann verfährt man am besten so, daß man sie bis zur eingeritzten Stelle in ein passendes Metallrohr schiebt und dann abbricht. Absprengen ist nicht zu empfehlen, da dann die Bruchfläche in der Nähe der Ausflußöffnung oft nicht glatt ist. Die günstigste Länge beträgt 6—8 *cm*; man erreicht dann bei einer Höhe des Quecksilberreservoirs von etwa 50 *cm* eine Tropfzeit von etwa 3 Sekunden. Sind die Capillaren kürzer als 3,5 *cm*, so hört das Tropfen auf, wenn man das Niveau soweit senkt, wie es zur Erzielung einer genügend langen Tropfzeit notwendig wäre. Die neuen Capillaren bedürfen meist keiner Eichkurve, sind stabil und können immer in gleicher Länge hergestellt werden. K. Fresenius.

Ultrazentrifuge. Über die Ultrazentrifuge und ihr Forschungsgebiet schreibt The Svedberg[1]). Er schildert Entstehung und Entwicklung dieses Forschungswerkzeuges und erklärt die Anordnung des Apparates (Abbildung in der Originalarbeit).

Ultrafiltration, Dialyse. Ultrafilter mit abgestufter Porosität beschreiben H. Duclaux und M. Amat[2]). Um die Hauptschwierigkeiten bei Herstellung solcher Ultrafilter, die Ungleichheit der Flüchtigkeit der Lösungsmittel der Nitrocellulose und den Einfluß der atmosphärischen Feuchtigkeit auszuschalten, benutzen die Verfasser die Löslichkeit des Celluloseacetats in wäßrigen Magnesiumperchloratlösungen nach A. Dobry[3]). Man bekommt so sehr widerstandsfähige Membranen, deren Durchdringbarkeit mit dem Titer der Perchloratlösung wechselt und die fein genug sein können, um Kongorot vollständig aufzuhalten. Solche Membranen können auch auf Filterpapier, Stoffe oder Metallgewebe niedergeschlagen werden. Magnesiumperchlorat löst nach P. Gibert und A. Durand-Gasselin[4]] auch andere Substanzen von höherem Molekulargewicht (wie Amidon, Gelose, Gelatine, Gliadin). Diese Lösungen sind mischbar und erlauben gemischte Membranen herzustellen.

K. Fresenius.

Apparate zur Gasanalyse und zum Arbeiten mit Gasen. Einen Hochvakuum-Gasanalysenapparat schlägt E. C. Ward[5]) vor. Der Apparat ist ganz aus Pyrexglas aufgebaut; alle Verbindungen sind verschmolzen mit Ausnahme der Orsatabteilung, in der hauptsächlich bei Atmosphärendruck gearbeitet wird, also die Gefahr für Undichtigkeiten

---

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 113 (1938). — [2]) Compt. rend. **206**, 1475 (1938). — [3]) Bull. Soc. chim. de France [5] **3**, 312 (1936). — [4]) Bull. Soc. chim. de France [5] **3**, 2237 (1936). — [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 169 (1938).

gering ist. Der Apparat besteht im wesentlichen aus einer Reihe von Kühlern für die Tieftemperaturtrennung der Kohlenwasserstoffe, einem inneren Hochvakuumpumpensystem, um Proben und Fraktionen umzuleiten, einem Mc Leod-Apparat, um den Druck in der Apparatur zu bestimmen, einer Bürette mit konstantem Volumen, um sowohl Proben als auch Fraktionen zu messen, Trockenröhren und einem Orsatapparat, um ergänzende Bestimmungen auszuführen. Da der Apparat nicht gut mit flüssigen Proben arbeitet, so ist eine vollständige Fraktionierkolonneneinrichtung zur Analyse von Flüssigkeiten mit eingebaut, die den üblichen Gasanalysenapparaten ähnlich ist. Die Kolonne selbst hat die übliche Form, einen versilberten Vakuummantel und eine Spiraldrahtdichtung. Ein 2 *l*-Kolben, der in ein Wasserbad eintaucht, dient als Gasbürette, um den Dampfdruck zu messen, ein Manometer mit offenem und eines mit geschlossenem Mantel mißt jeweils den Kolonnen- und den Bürettendruck. Ein Destillationsapparat wird zeitweise benutzt, um von schweren Substanzen, wie Rohölen, Absorptionsölen, schweren Gasolinen usw. das Leichtsiedende abzustoßen, worauf dann dieses Leichtsiedende in der Kolonne analysiert wird. Eine Verbindung zur Diffusionspumpe ermöglicht es, Fraktionen aus dem Kolonnenapparat zum Hochvakuumapparat zur weiteren Analyse oder zum Orsatapparat für ungesättigte Verbindungen überzuführen. Kleine Mengen von Propan in Stabilisierrückständen können sehr genau bestimmt werden, indem man das Propan und einen kleinen Teil des Butans in der Kolonne abtrennt und dieses Gemisch wieder im Hochvakuumapparat analysiert. Zu einer Analyse braucht ein erfahrener Arbeiter etwa 2½ Stdn., etwas mehr, wenn er noch die Absorptionsanalyse oder andere zusätzliche Bestimmungen auszuführen hat. An flüssiger Luft braucht man etwa 1,5—2 *l*. Eine Tabelle von Vergleichsanalysen im Original zeigt, daß die gewöhnliche Übereinstimmung innerhalb 0,1% liegt.

Ein Apparat zur Gasanalyse ist der Power Patents Co. bzw. J. D. Morgan und A. S. Sullivan[1]) patentiert worden. Er besteht aus einigen Verbrennungskammern, die mit je einer Wheatstoneschen Brücke verbunden sind. Die Brücke enthält als Arme einen katalytischen und einen nicht katalytischen Draht von etwa gleicher Leitfähigkeit. Diese Arme sind in die Verbrennungskammern verlegt. Zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes wird für den katalytischen Arm ein Platindraht und für den nicht katalytischen Arm ein Draht aus einer Platin-Rhodiumlegierung mit Nickelüberzug benutzt.

Einen Apparat für die Mikroanalyse von Gasen hat T. C. Sutton[2]) beschrieben. An die Reaktionskammer in einem mit Quecksilber gefüllten Trog schließt sich eine als Meßraum dienende waagerechte Capillare (Weite 0,5 *mm*, Länge 61 *cm*) an, die zusammen mit einem Kompensationsrohr in einem als Luftmantel dienenden weiteren Rohr liegt. Die praktische Anwendung des Apparates wird erläutert.

[1]) Canad. P. 374753; durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3961 (1938). — [2]) Journ. sci. Instruments **15**, 133 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 2975 (1938).

Einen einfachen Apparat zur Sauerstoffbestimmung in der Luft beschreibt A. Romwalter[1]). Der nach dem Orsatprinzip konstruierte Apparat verwendet Phosphor in Stangen zur Sauerstoffabsorption in Grubenwettern an Ort und Stelle.

Auf einen Gasanalysenapparat hat W. J. Huff[2]) ein Patent erhalten. Die analytische Gasabsorptionspipette aus Glas, etwa in der Form einer Orsatpipette, besteht aus einer Kammer, die Flüssigkeit und Gas aufnimmt, und einer zweiten Kammer zur Aufnahme der Absorptionsflüssigkeit, die durch eine in die erste Kammer aufgenommene Gasprobe aus dieser verdrängt worden ist. Um die Flüssigkeit zwischen den beiden Kammern auch bei einem Flüssigkeitsstand unterhalb dem normalen Stand innerhalb der beiden Kammern zu bewegen, ist ein magnetisch betätigter, mit Glas überzogener Rührer innerhalb der ersten Kammer angeordnet, der durch eine außerhalb des Rührers und der Kammer angebrachte Spule bewegt wird.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

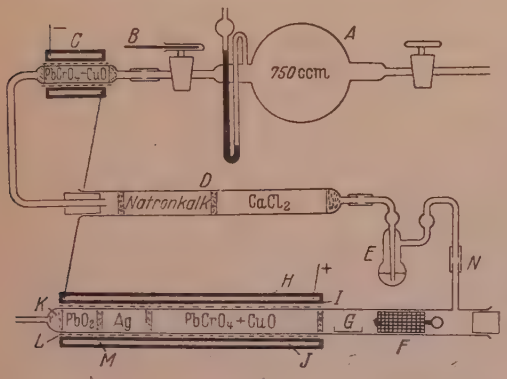
P. Kainrath.

Bestimmung einzelner Elemente in organischen Verbindungen. Die bekannten Nachteile der Makro- und Mikromethoden haben S. Natelson und E. B. Conner[3]) veranlaßt, eine kompakte, bewegliche und leicht zu bauende Verbrennungsanlage zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs zu entwickeln. Die Apparatur bietet den Vorteil, keinen festen Platz zu beanspruchen, da die ganze Anlage an einem einzigen Stativ befestigt ist und mit einem Griff beiseite gestellt werden kann. Als Waage genügt eine normale Analysenwaage, da die Einwage zwischen 50 und 125 *mg* beträgt. Eine Bestimmung dauert etwa 2 Stdn., ist also wesentlich kürzer als eine Makrobestimmung. Zum Bau dient Material, das gewöhnlich in jedem Laboratorium vorhanden ist. Werden einzelne Teile, wie Absorptionsrohre und Verbrennungsrohr, gegen entsprechende andere ausgetauscht, so können mit dieser Apparatur auch Mikrobestimmungen einwandfrei durchgeführt werden. Die Methode kann besonders zur Kontrolle bei präparativen Arbeiten, wobei meist genügend Substanz zur Verfügung steht, empfohlen werden.

Um den elektrischen Heizkörper für das Verbrennungsrohr herzustellen, macht man aus einem 65×8 *cm* großen Eisen- oder Chromnickeldrahtnetz einen Zylinder von etwa 2 *cm* Durchmesser, der mit weichem Eisendraht zusammengehalten wird. Diesen Zylinder umwickelt man mit in Wasser aufgeweichtem Asbest in 0,6 *cm* Dicke. Auf diese Asbestschicht wird der Heizdraht aufgewickelt. Dazu nimmt man ein

[1]) Bányászati Kohászati Lapok (ung.) **70**, 304 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 379 (1938). — [2]) A. P. 2094357; durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 388 (1938). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 276 (1938).

6,5 *m* langes Stück Nichromdraht, befestigt es an einem Ende mit einem Ring aus Eisendraht, wobei man aber zur Herstellung des Kontaktes ein kleines Stück vorstehen lassen muß, und legt es in Windungen mit 1 *cm* Abstand um den Zylinder. Die letzten 12,5 *cm* bleiben vorläufig frei. Das zweite Ende wird wieder mit einem Ring aus Eisendraht festgelegt. Der übrigbleibende Draht wird nicht abgeschnitten. Dann schickt man durch den Heizdraht Strom und trocknet den Asbest. Aus Asbestpulver und Wasser bereitet man eine Paste und bestreicht damit den umwickelten Teil der Rolle ungefähr 2 *cm* dick. Durch neuerliches Stromdurchleiten trocknet man auch diese Schicht und bestreicht sie dann mehrmals mit Aluminiumbronze. Soll ein Rohr aus Pyrexglas verwendet werden, so darf die Temperatur im Innern 550° betragen. Bei Verwendung von Supremaxglas sind 650° zulässig. Die Temperatur wird mit einem Pyrometer bestimmt. Im Notfall stellt man die Stromstärke so ein, daß nach 1 Stde. das Innere schwach rot glüht. Ein evakuiertes Pyrexglasrohr darf



A = Gasometer
B = Hahn mit Feineinstellung
C = Vorerhitzer
D = Absorptionsrohr
E = Blasenzähler
F = Kupferoxydspirale
G = Platinschiffchen
H = Aluminiumasbest
I = Innere Asbestisolierung
J = Heizspirale
K = Pfropfen aus Asbestwolle
L = Eisen- oder Nichrom-Drahtnetz
M = Heizspirale mit weiten Windungen
N = Verbindung (im rechten Winkel zur Bildebene)

Abb. 34.

nicht einfallen, die Temperatur muß aber so hoch sein, daß im gefüllten Rohr die Farbe des Bleichromates von Gelb nach tief Orange umschlägt. Das 12,5 *cm* lange freigebliebene Stück wird dann mit dem Rest des Drahtes mit 3,5 *cm* Windungsabstand umwickelt und wie vorhin mit Asbest und Aluminiumbronze umgeben. Die Temperatur darf in diesem Teil höchstens 200° betragen, da bei höherer Temperatur das Bleidioxyd zersetzt wird. Man kontrolliert sie mit einem Thermometer; beträgt die Abweichung mehr als 5°, so müssen die Windungen entsprechend geändert werden. Der jetzt noch übrig gebliebene Draht wird zum Bewickeln des Vorerhitzers gebraucht, den man aus einem wie vorhin hergestellten Drahtnetzzylinder von 16 *cm* Länge und 1,4 *cm* Durchmesser wie den ersten Heizkörper herstellt. Wenn noch ein Rest des Drahtes bleiben sollte, so dient er als Widerstand.

Das Verbrennungsrohr (siehe Abb. 34) ist 85 *cm* lang und an einem Ende zu einem 3 *cm* langen und 3 *mm* weiten Ansatz verjüngt. In 4 *cm* Entfernung vom weiten Ende befindet sich ein 3 *mm* weites seitliches Zuleitungsrohr. Als Füllung dient die Preglsche Universal-Füllung. Auf

etwas Asbestwolle kommt eine 10 *cm* lange Schicht Bleidioxyd, die wieder durch einen Asbestpfropfen festgehalten wird. Es folgt ein 10 *cm* langer, mit Silberfolie gefüllter Teil. Die Silberfolie taucht man zuvor in Natriumhydrogencarbonatlösung, die sich in einem Aluminiumgefäß befindet, wäscht mit Wasser, trocknet sie und schneidet sie in kleine Stücke. Auf einen weiteren Asbestpfropfen folgt ein 36 *cm* langes, mit der üblichen Kupferoxyd-Bleichromatmischung gefülltes Stück, das wieder mit Asbest gesichert wird. Man kann aber auch stattdessen zunächst in das Rohr einen dünnen Kupferdrahtnetz-Zylinder bringen, der durch Erhitzen im Sauerstoffstrom oxydiert wird, und erst dann die Mischung einfüllen. Dies schützt das Glas vor dem heißen Bleichromat. Als Gasometer dient eine durch zwei Hähne verschlossene Glaskugel von 750 *ccm* Inhalt (Abb. 34 A), die ein angeschmolzenes Manometer trägt. Beträgt der Überdruck P, so wird ein Volumen V geliefert, das nach der Gleichung $V = \frac{P}{760} \cdot 750$ leicht errechnet werden kann. Jedem Zentimeter des Manometers entsprechen also ungefähr 10 *ccm* des Gases. 5 *cm* Überdruck müssen stets vorhanden sein, um den Gasstrom gleichmäßig zu halten. Der eine Glashahn B wird, wie aus Abb. 34 hervorgeht, mit einer Verlängerung zum Feineinstellen versehen. Ist einmal die richtige Strömungsgeschwindigkeit eingestellt, so füllt man so oft wie nötig Sauerstoff aus der Bombe nach, ohne die Einstellung zu verändern. Der Gasometer wird direkt an den mit Kupferoxyd-Bleichromat gefüllten Vorerhitzer C angeschlossen, auf den ein Absorptionsrohr D, das je zur Hälfte mit Natronkalk und Calciumchlorid gefüllt ist, folgt. Mit einem kurzen Gummischlauch verbindet man mit dem Blasenzähler E und diesen mit dem seitlichen Ansatz des Verbrennungsrohres. Die Einzelheiten der Anordnung gehen aus Abb. 34 hervor.

In das Verbrennungsrohr gibt man ein Stück gerolltes Kupferdrahtnetz F und verwandelt das Kupfer durch Glühen im Sauerstoffstrom in Kupferoxyd. Das mit dem Brenner zu erhitzende Stück des Verbrennungsrohres wird mit einem Drahtnetz umgeben; es darf nie mit freier rauschender Flamme erhitzt werden. Das Substanzschiffchen G bereitet man aus 1—2 *g* dünnem Platinblech. Die Absorptionsgefäße werden mit Natronkalk, der 2% Wasser enthält, bzw. mit Calciumchlorid gefüllt. Etwa ½ Stde. vor Beginn einer Bestimmung schließt man die Absorptionsrohre an, schaltet die Heizkörper ein und leitet je Minute 3,5 *ccm* Sauerstoff durch die Apparatur. Dann entfernt man die Rohre und bewahrt sie in einem Gefäß unter Feuchtigkeitsausschluß auf. Nach 15 Min. werden sie gewogen. Der Schnabel des Verbrennungsrohres wird während dieser Zeit mit einem Natronkalk-Calciumchlorid-Rohr verschlossen. Die gewogenen Rohre werden an ihre Stelle gebracht, das Schiffchen mit etwa 70 *mg* der Substanz eingeführt und die Kupferoxydrolle in 1—2 *cm* Abstand eingebracht. Mit einem Bunsenbrenner erwärmt man nun in üblicher Weise den Anfang der Rolle und rückt langsam gegen die Substanz vor. Die Geschwindigkeit des Vorrückens wählt man so, daß die Substanz langsam in die Verbrennungszone destilliert. Ist das Schiff-

chen erreicht, so läßt man die Flamme 10—15 Min. an dieser Stelle, worauf man, abermals vom Anfang der Rolle ausgehend, den Vorgang wiederholt. Nach ungefähr 40 Min. löscht man den Brenner aus und spült noch 45 Min. lang mit Sauerstoff nach. Die Dauer einer Bestimmung schwankt zwischen 1,5 und 2¼ Stdn.; die verbrauchte Sauerstoffmenge soll 500 *ccm* betragen. Die Absorptionsgefäße werden nach 15 Min. gewogen. Während dieser Zeit wird die nächste Einwage gemacht.

Zur Kontrolle wurden Substanzen von verschiedenem Verhalten verbrannt; die erhaltenen Werte erhärten die Brauchbarkeit der Anlage.

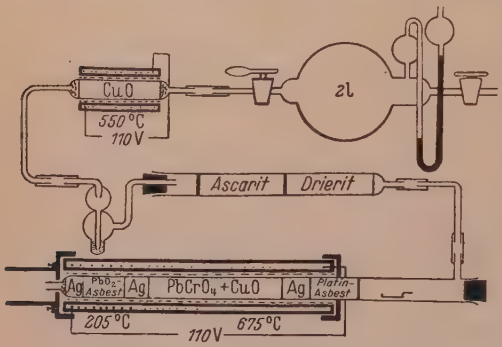
S. Natelson, S. St. Brodie und E. B. Conner[1]) beschreiben im Anschluß an ihre vorhergehende Mitteilung[2]) eine kompakte und bewegliche Apparatur für Mikro- und Halbmikroproben zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff. Die zuvor beschriebene Apparatur[2]) für Proben von etwa 70 *mg* wurde verbessert und erlaubt jetzt die Durchführung von Mikro- und Halbmikroanalysen bis zu Einwagen von 35 *mg*, ohne daß dabei die Verbrennungsdauer wesentlich erhöht wird. Bei geringen Veränderungen können auch Mengen über 35 *mg* mit gleicher Genauigkeit verbrannt werden. Diese Verbesserungen sind folgende: 1. Das Volumen der als Gasometer dienenden Kugel wurde auf 2 *l* erhöht. Sie liefert bei 25 *mm* Überdruck der Quecksilbersäule 650 *ccm* Sauerstoff. 2. Aus dem Vorerhitzer wurde das Bleichromat entfernt. Sein Heizkörper wird parallel zum Verbrennungsofen geschaltet; die Wicklung besteht aus 9 Windungen des „Drahtes Nr. 28" auf 12,5 *cm* Länge, wodurch eine Temperatur von 550° erreicht wird. 3. Der Blasenzähler wird vor das Trocknungsrohr verlegt, dessen Durchmesser auf 9 *mm* verkleinert wird und das statt Calciumchlorid „Drierit" enthält. 4. Der Durchmesser des Verbrennungsrohres beträgt 9 *mm*; sind jedoch nur Mikroanalysen auszuführen, so genügen 6—7 *mm* innere Weite. 5. Die Wicklung des 32,5 *cm* langen Verbrennungsofens wird in etwas anderer Weise hergestellt. 23,75 *cm* umwickelt man mit Nichromdraht Nr. 26. Dabei kommen auf die ersten 1,25 *cm* vier Windungen; der Rest wird mit 0,6 *cm* Windungsabstand umgeben. Das Ende verbindet man mit Draht Nr. 20 und umwickelt damit die restlichen 8,75 *cm*, wobei die ersten 1,25 *cm* eine Windung und die letzten 0,94 *cm* drei Windungen erhalten; im dazwischenliegenden Teil beträgt der Abstand wieder 0,6 *cm*. Aus den in den einzelnen Teilen des Rohres erforderlichen Temperaturen (675 und 200°) kann sehr einfach der Radius R des Drahtes, der für den auf 200° zu erhitzenden Teil gebraucht wird, aus dem Halbmesser r des für den Hauptteil verwendeten Drahtes errechnet werden. Es gilt: $\frac{r^2}{R^2} = \frac{200}{675}$.

6. Das Kondensieren von Feuchtigkeit im Schnabel des Verbrennungsrohres wird durch ein gespaltenes Metallröhrchen, das am Ofen befestigt wird, verhindert. Zum Anschließen der Absorptionsrohre entfernt man den oberen Teil. Durch ein zweites darin verschiebbares Rohr

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 609 (1938). — [2]) S. Natelson und E. B. Conner, vgl. diese Ztschrft. **127**, 204 (1944).

geeigneter Ausmaße kann die Länge verändert werden. Die Konstruktion ergibt sich aus Abb. 35 u. 36.

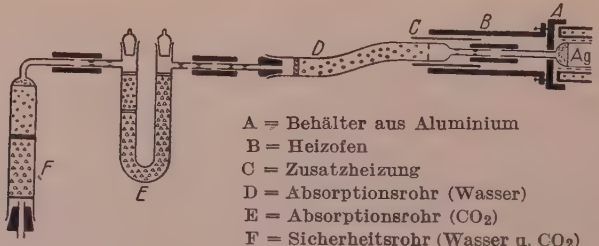
Die Füllung ist ebenfalls aus den Abbildungen zu ersehen. An Stelle von Silberwolle empfehlen die Verfasser die Verwendung von gefälltem Silber, das auch bei sehr hohem Chlorgehalt einwandfreie Ergebnisse verbürgt. Es wird erhalten durch Fällen einer Silbernitratlösung mit Zinkstaub unter Erwärmen auf dem Wasserbad, Filtration und Kochen des Niederschlags mit verdünnter Schwefelsäure, neuerliche Filtration und Trocknen des Niederschlags im Trockenschrank. Schließlich erhitzt man das Präparat noch 1 Stde. im Verbrennungsofen auf 675° und füllt es nach dem Erkalten in eine Flasche.



Abb, 35.
Schema der Verbrennungsapparatur.

Die ganze Anlage wird auf einem Holzgestell montiert.

Bei Mikroanalysen erhitzt man zunächst 10 Min., dann nochmals 10 Min. und spült 20 Min. nach. Für Einwagen über 25 *mg* erhöhen sich diese Zeiten um je 5 Min. Der Sauerstoffverbrauch beträgt für Mikrobestimmungen 175 *ccm*, für Halbmikrobestimmungen 325 *ccm* oder unter Berücksichtigung der Verbrennungsdauer 4 und 5,5 *ccm* Sauerstoff



A = Behälter aus Aluminium
B = Heizofen
C = Zusatzheizung
D = Absorptionsrohr (Wasser)
E = Absorptionsrohr (CO_2)
F = Sicherheitsrohr (Wasser u. CO_2)

Abb. 36.

je Minute. Bei schwer verbrennbaren Substanzen erniedrigt man die Geschwindigkeit und erhöht die Verbrennungsdauer.

Sind sehr genaue Analysen erwünscht, so müssen die Absorptionsgefäße zur Wägung mit Luft statt mit Sauerstoff gefüllt werden. Statt der gewöhnlich dazu benutzten Mariotteschen Flasche haben die Autoren dazu eine neue Vorrichtung ersonnen, die automatisch die nötige Menge Luft — 50 oder 100 *ccm* — mit gleichmäßiger Geschwindigkeit liefert.

Mit zwei Sätzen von Absorptionsröhrchen können sechs Bestimmungen an einem Tag ausgeführt werden. Die Genauigkeit hängt natürlich von

der benutzten Waage ab. Für Unterrichtszwecke ist besonders vorteilhaft, daß für Mikroanalysen lediglich das Wägen neu gelernt werden muß.

Einige Analysen belegen die Angaben der Autoren.

Die Entwicklung einer Schnellbestimmung für Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Substanzen mit besonderer Berücksichtigung der Analyse von Kohlen führte D. Millin[1]) zu der Feststellung, daß man bei geeigneter Wahl der Absorptionsmittel mit viel größerer Geschwindigkeit — etwa 250 *ccm*/Min. — verbrennen kann. Geeignete Adsorbentien sind Magnesiumperchlorat (Anhydron) oder Schwefelsäure für Wasser und Natronasbest für Kohlendioxyd. Das 15 *mm* weite und 122 *cm* lange Verbrennungsrohr aus Jenaer Hartglas wird in üblicher Weise in einer Länge von 45 *cm* mit Kupferoxyd gefüllt, das auf 800° erhitzt wird. Es folgt eine 22,5 *cm* lange, 650° heiße Bleichromatschicht. Um Stickoxyde zurückzuhalten, gibt man in die 800° heiße Zone etwas Silber oder verwendet eine Bleidioxydschicht am Ende

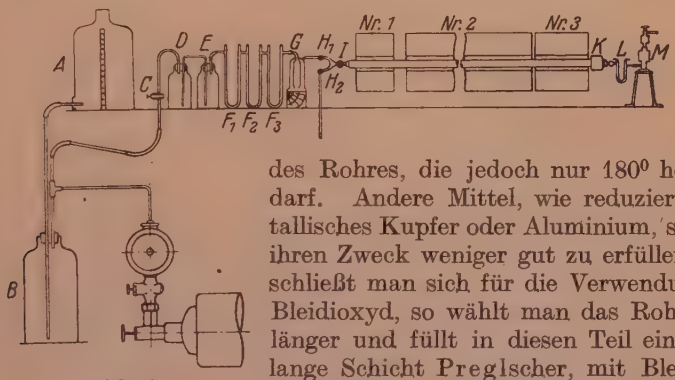


Abb. 37.

des Rohres, die jedoch nur 180° heiß sein darf. Andere Mittel, wie reduziertes metallisches Kupfer oder Aluminium, scheinen ihren Zweck weniger gut zu erfüllen. Entschließt man sich für die Verwendung von Bleidioxyd, so wählt man das Rohr 10 *cm* länger und füllt in diesen Teil eine 15 *cm* lange Schicht Preglscher, mit Bleidioxyd imprägnierter Asbestwolle ein. Beheizt wird dieser Teil durch ein 16 *cm* langes, mit Nichromdraht bewickeltes Vitreosilrohr. Entfällt jedoch das Bleidioxyd, dann muß man ein 7,5 *cm* langes ähnliches Heizrohr, mit dem eine Temperatur von 120° erreicht werden kann, zur Verhütung von Wasserkondensation verwenden. Im übrigen wird die Apparatur in üblicher Weise aufgebaut (Abb. 37).

A und B sind zwei 10 *l*-Flaschen. Man füllt B mit Wasser und leitet bei geschlossenem Hahn C Sauerstoff nach B unter gleichzeitiger Verdrängung des Wassers nach A. Der Sauerstoff strömt zuerst durch ein in der Zeichnung nicht enthaltenes Vorverbrennungsrohr von 800°, die Sicherheitsflasche D, eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure E, drei Absorptionsrohre F_1, F_2 und F_3 für Kohlendioxyd und Wasser und durch den mit Schwefelsäure gefüllten Blasenzähler G. H_1 und H_2 sind Hähne zum Einstellen der Geschwindigkeit (bei H_2 kann durch eine völlig gleiche Anlage statt des Sauerstoffs Luft zugeführt werden). Es folgt der Zweiweghahn I und schließlich das Verbrennungsrohr. Der Heizkörper Nr. 1

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **58**, 215 (1939).

zum Erhitzen des Schiffchens ist beweglich und 12,5 *cm* lang; Nr. 2 ist 45 und Nr. 3 22,5 *cm* lang. K stellt den Heizkörper für 180°, bzw. 120°, L ein Anhydron- und M ein Flemmingsches Natronasbestrohr dar.

Die Verbrennung wird in üblicher Weise vorgenommen. Nach dem Schiffchen führt man in die mäßig warme Apparatur eine oxydierte Kupferspirale ein und beginnt mit dem Erhitzen am äußersten Ende. In 12—16 Min. soll 1 *l* Sauerstoff durchströmen. Dabei rückt man mit dem Heizkörper, der in 4 Min. ganz heiß ist, langsam vor. Nach dieser Zeit ist die Verbrennung beendet. Man öffnet I so weit, daß je Minute 250 *ccm* durchgehen, entfernt nach 6—8 Min. die Absorptionsgefäße und wägt sie nach dem Erkalten. 5 Min. früher wird der Ofen Nr. 1 abgeschaltet, damit er bis zum Beginn der nächsten Bestimmung genügend auskühlt. Mit flüchtigen Substanzen muß man etwas vorsichtiger umgehen.

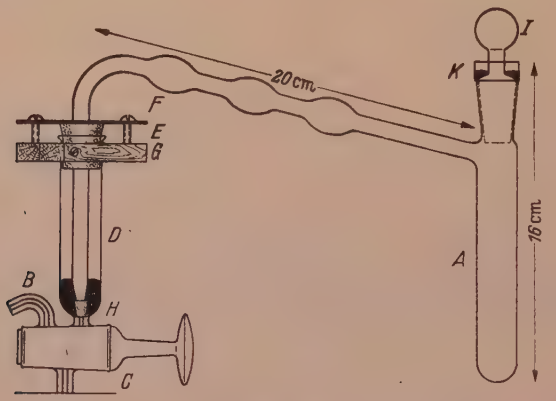


Abb. 38.

Eine Abänderung des Verbrennungsgefäßes zur Bestimmung von Kohlenstoff in organischen Verbindungen ist von A. K. Parpart und A. J. Dziemian[1]) an der Apparatur von D. D. van Slyke und J. M. Neill[2]) vorgenommen worden. Der Aufbau geht aus Abb. 38 hervor. In das Absorptionsgefäß C füllt man durch D mittels eines mit einem Natronkalkrohr geschützten Tropftrichters kohlendioxydfreie 0,5 n-Natronlauge ein. Dann verbindet man mit dem Verbrennungsgefäß A. Das Kohlendioxyd wird absorbiert, andere Gase werden durch B entfernt. Hierauf ersetzt man A durch eine Bürette und setzt durch Zugabe einer gemessenen Milchsäuremenge in C Kohlendioxyd in Freiheit. Man mißt den Druck bei einem bestimmten Volumen, nimmt das Kohlendioxyd in starker Natronlauge auf und bestimmt hierauf den Druck des gleichen Volumens.

Neu ist die Verbindung durch D, sowie die Dichtung bei K durch Quecksilber. Das Rohr wird durch den Gummistopfen E, der durch F

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **11**, 107 (1939). — [2]) Journ. of Biol. Chem. **61**, 523 (1924); vgl. diese Ztschrft. **75**, 46 (1928). — Siehe auch D. D. van Slyke, I. H. Page und E. Kirk, Journ. of Biol. Chem. **102**, 635 (1933); vgl. diese Ztschrft. **101**, 229 (1935).

und G festgehalten wird, eingeführt. Bei H schließt ein mit Quecksilber bedeckter Stopfen die Verbindung nach C ab.

Eine neue Form eines Wägeröhrchens für flüchtige Flüssigkeiten zur Halbmikrobestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff nach Dumas wird von V. A. Aluise[1]) empfohlen. Statt der von Pregl angegebenen Form bewährt sich ein U-förmiges Röhrchen, dessen kürzerer Schenkel geschlossen ist (Abb. 39). Das Röhrchen wird gewogen, in einer Flamme erwärmt und mit dem langen Ende in die Flüssigkeit getaucht. Man bringt die Probe durch kurzes Zentrifugieren in die Biegung und schmelzt das offene Ende zu. Dann wägt man wieder, öffnet beide Enden und bringt das Röhrchen in einem Porzellanschiffchen unverzüglich in das Verbrennungsrohr.

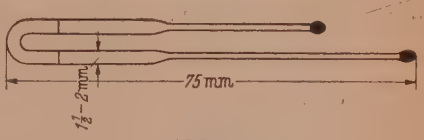


Abb. 39.

Die Bestimmung von organischem Schwefel mit besonderer Berücksichtigung von Sulfonen und Sulfoxyden hat G. H. Young[2]) untersucht und dabei gefunden, daß die Methode der Verbrennung im Sauerstoffstrom bei Gegenwart von Natriumcarbonat und Kobaltoxyd nach O. Brunck[3]) leicht zu handhaben ist und einwandfreie Werte ergibt. Das entstandene Sulfat wird nach Überführung in Bariumsulfat gewogen. Die Carius-Methode gibt zu niedrige Werte, wenn eine Sulfonsäure als Zwischenprodukt entsteht, während die Oxydation mit Natriumsuperoxyd zwar gute Werte liefert, aber schwierig durchzuführen ist.

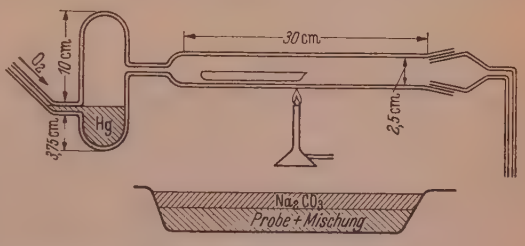


Abb. 40.

Die Apparatur ist einfach und ergibt sich aus Abb. 40. Das Verbrennungsrohr besteht aus Pyrexglas; das Ableitungsrohr taucht in einen 600 *ccm*-Kolben, der 300 *ccm* 2%ige Natriumcarbonatlösung enthält.

Zur Bestimmung mischt man 0,5 *g* der Probe mit 2 *g* eines Gemisches aus je 1 Teil wasserfreiem Natriumcarbonat p. a. und Kobaltoxyd und füllt in ein Stahlschiffchen. Enthält das Kobaltoxyd Schwefel, so wird das Gemisch genau eingewogen und sein Schwefelgehalt durch Verbrennung einer zweiten Probe, die Benzoesäure oder eine ähnliche schwefelfreie Substanz enthält, ermittelt. Man bedeckt das Gemisch im Schiffchen mit einer Schicht wasserfreier Soda und leitet einen mäßigen Sauerstoffstrom durch. Der Bunsenbrenner wird unter das Ende des Schiffchens gestellt. Wenn die Probe nach 2 Min. glüht, entfernt man den Brenner

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 56 (1938). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 686 (1938). — [3]) Ztschrft. f. angew. Chem. **18**, 1560 (1905); vgl. diese Ztschrft. **50**, 271 (1911).

und regelt die weitere Verbrennung durch Drosseln oder Öffnen des Sauerstoffstromes. Nach 5 Min. ist die Verbrennung beendet. Nach dem Erkalten bringt man das Schiffchen samt Inhalt in die Vorlage, löst unter Rühren auf und entfernt das Schiffchen nach Abspülen aus der Lösung. Nun säuert man vorsichtig mit Salzsäure an, setzt etwas Bromwasser zu und kocht bis zur Entfernung des Broms. Die Lösung wird filtriert und das Sulfat mit heißer Bariumchloridlösung in üblicher Weise gefällt.

Bei 18 Sulfonaniliden ergab die Methode einwandfreie Werte.

Nach E. P. Clark[1]) ist es vorteilhaft, die Bereitung der Jodwasserstoffsäure zur Alkoxylbestimmung und zur Kjeldahl-Stickstoffbestimmung nach A. Friedrich[2]) selbst vorzunehmen, da die käufliche Säure hohe Leerwerte gibt. 254 *g* Jod werden mit 185 *ccm* Wasser in einem 500 *ccm*-Kolben mit eingeschliffenem Kühler auf 50° erwärmt. Dann setzt man in Anteilen 66 *g* 50%ige unterphosphorige Säure zu, so daß die Lösung dauernd kocht, bis alles Jod reduziert ist. Das Kochen setzt man unter Durchleiten von Kohlendioxyd 3 Stdn. fort und destilliert dann die Säure ab. Man erhält 447 *g* konstant siedende Jodwasserstoffsäure. Sie wird in braunen Flaschen aufbewahrt und durch Zusatz von ungefähr 1 *ccm* 50%iger unterphosphoriger Säure haltbar gemacht.

Die Leerwerte betrugen bei Verwendung reiner Chemikalien bekannter Firmen 0 *ccm* für Alkoxyl und 0,02 *ccm* 0,01 n-Säure für Stickstoff, bzw. bei einem anderen Ansatz 0,01 *ccm* 0,05 n-Thiosulfatlösung für Alkoxyl. Für die Bestimmung nach S. Zeisel[3]) muß die verwendete unterphosphorige Säure schwefelfrei sein, da sonst Silbersulfid gebildet wird.

Als Katalysator für die Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl empfiehlt R. B. Bradstreet[4]) ein Gemisch gleicher Teile EisenII-sulfat und Selen. Die Probe wird in der Kälte 15 Min. mit 35 *ccm* konz. Schwefelsäure behandelt. Nach Zusatz von 5 *g* wasserfreiem Natriumthiosulfat kocht man 5 Min. leicht. Nach dem Erkalten setzt man noch 10 *g* Kaliumsulfat und 0,5 *g* des Katalysators zu und kocht bis zur Entfärbung. Die Destillation wird in üblicher Weise vollzogen. Nach Durchführung einer Leerbestimmung werden die nötigen Korrekturen angebracht.

Die Anwendung der Trautzschen Mikro-Dumas-Methode auf die Preglsche Apparatur beschreibt Ch. W. Beazley[5]). O. R. Trautz[6]) spült die Verbrennungsprodukte mit einer Geschwindigkeit von vier Blasen/Sek. in das Azotometer. Da dies viermal schneller ist als bei Pregl[7]) beschrieben, verringert sich die Dauer einer Bestimmung auf

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 677 (1938). — [2]) Mikrochemie **7**, 185, 191 (1929); vgl. hierzu auch J. B. Niederl und B. Whitman, diese Ztschrft. **86**, 65 (1931). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **29**, 359, 361 (1890). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 696 (1938). — [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 605 (1938). — [6]) Mikrochemie **9**, 300 (1931). O. R. Trautz und J. B. Niederl, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **3**, 151 (1931); vgl. diese Ztschrft. **88**, 444 (1932). — [7]) Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl., S. 94 (1930).

30 Min. Folgende Änderungen der Pregl'schen Apparatur müssen vorgenommen werden:

Außer der Schlauchverbindung zum Azotometer und dem Stopfen des Verbrennungsrohres werden sämtliche Verbindungsstellen verschmolzen. Der Schnabel des Verbrennungsrohres und der Ansatz des Azotometers werden in einer Flamme erhitzt, bis sie verdickt sind. Diese beiden Verdickungen werden mit Siliciumcarbid aufeinander geschliffen. Der Schliff wird mit einer Spur Vaselin gefettet und wie üblich mit gealtertem Gummischlauch verbunden. Die bleibende Füllung wird elektrisch auf 750° erhitzt. Über das bewegliche Drahtnetz kommt ein Dach aus Asbest, das mit dem Brenner weitergerückt wird. Dadurch wird eine rasche Verbrennung gesichert.

Bei den Beleganalysen wurde die übliche Korrektur von 2% angebracht.

Eine vereinfachte Kalkverbrennungsmethode für die Bestimmung von organischem Halogen haben R. H. Kimball und L. E. Tufts[1]) erprobt. Bei einigen Änderungen erlaubt die klassische Methode von Liebig eine rasche und zuverlässige Chlor- und Brombestimmung. Jod wurde nicht bestimmt, doch ist mit einigen Vorsichtsmaßregeln auch dies möglich[2]). Versuche, die Arbeitsweise zu einer Halbmikromethode zu gestalten, sind im Gange. Die Probe wird in einer Gelatinekapsel in einem mit Calciumhydroxyd gefüllten Rohr im elektrischen Ofen verbrannt. Der ganze Inhalt des Rohres wird in Salpetersäure gelöst und sofort titriert. Die Ausmaße des Rohres, das an einem Ende zugeschmolzen ist, betragen 15×300 *mm*. Der Verbrennungsofen ist 20 *cm* lang; die richtige Temperatur ist mit einem Widerstand einzustellen. In das Rohr füllt man zunächst 5 *ccm* gelöschten Kalk ein, der möglichst chlorfrei sein soll. Dann wird die geöffnete Gelatinekapsel, die etwa 0,2—0,8 *g* der Probe enthält, hineingeworfen. Bei flüchtigen Substanzen läßt man die Kapsel geschlossen, durchbohrt aber den Deckel mit einer Stecknadel. Viscose Flüssigkeiten tropft man in das leere Rohr. Schließlich füllt man das Rohr bis 5 *cm* unter dem oberen Rand mit Kalk. Durch leichtes Schütteln des waagerecht gehaltenen Rohres bildet man längs der ganzen Füllung einen Kanal. Dann legt man das Rohr so in den heißen Ofen, daß nur der obere Teil der Füllung erhitzt wird; der die Probe enthaltende Teil wird durch einen Asbestring geschützt. Bei der Analyse flüchtiger Substanzen kühlt man diesen Teil durch einen kalten Luftstrom. Ist der Kalk rotglühend, so dreht man das Rohr und schiebt es langsam in den Ofen, bis die Probe vollständig verbrannt und das Ende des Rohres rotglühend ist. Nach etwa 45—60 Min. ist die Verbrennung beendet und man läßt außerhalb des Ofens erkalten. Ein langer Nickeldraht wird bis auf den Boden des Rohres durch die Füllung gebohrt und an der Außenwand des Rohres zurückgebogen. Er dient zum Lockern der Füllung. Das Rohr stülpt man samt dem Draht mit dem offenen Ende in einen 500 *ccm*-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 530 (1938). — [2]) Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, 4. Aufl., S. 253 (1922).

Erlenmeyerkolben (mit eingeschliffenem Stopfen), der 70—100 *ccm* Wasser enthält, und entleert durch Drehen des Drahtes den Inhalt in den Kolben. Durch Nachwaschen mit heißer 3 n-Salpetersäure löst man den ganzen Kalk heraus und setzt schließlich noch bis zur völligen Lösung konz. Salpetersäure zu. Enthält die Substanz Schwefel, so setzt man zur Oxydation des gebildeten Sulfids eine 0,5 n-Lösung von CerIV-sulfat in 2,5 n-Schwefelsäure bis zum Bestehen der gelben Farbe zu. Das überschüssige CerIV-sulfat zerstört man mit einigen Tropfen Wasserstoffperoxyd. Zu der warmen Lösung fügt man 5—15 *ccm* Überschuß einer 0,1 n-Silbernitratlösung und 10 *ccm* einer halbgesättigten Eisenammoniumsulfatlösung (erhältlich durch Lösen von 2,268 *kg* EisenIII-ammoniumsulfat in 2000 *ccm* Wasser, das 30 *ccm* konz. Schwefelsäure enthält, und weitere Zugabe von 3000 *ccm* Wasser). Man titriert mit 0,1 n-Ammoniumrhodanidlösung bis nahe an den Endpunkt, setzt dann 10 *ccm* Nitrobenzol zu und schüttelt den verstopften Kolben kräftig durch. Sollte die Lösung noch nicht klar sein, so wiederholt man nach Zusatz weiterer 10 *ccm* Nitrobenzol den Vorgang. Dann wird bis zur deutlichen Rosafärbung titriert. Nach Zusatz einer gemessenen Menge 0,1 n-Silbernitratlösung kann ein zweiter Endpunkt bestimmt werden. Enthält der Kalk Chlorid, so wird in einer Leerbestimmung dessen Wert bestimmt und vom Verbrauch der eigentlichen Bestimmung abgezogen.

Auch bei anderen Titrationen bewährt sich diese Arbeitsweise. Zum Beispiel läßt man bei der Bestimmung von Sulfid eine gemessene Probe durch einen Trichter unter die Oberfläche einer schwach essigsauren Silbernitratlösung fließen. Nach Zusatz von wenig verdünnter Salpetersäure titriert man wie vorhin zurück.

Die Schwierigkeit, Hexachlorbenzol vollständig zu verbrennen, kann leicht umgangen werden, wenn man dem Kalk 15% seines Gewichtes gepulvertes trockenes Calciumnitrat zusetzt. P. Kainrath.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Fresenius. Hanna Schmidt.

Literatur. J. C. Somogyi, Die ernährungsphysiologische Bedeutung der Hefe. 110 Seiten mit 19 Abbildungen. Medizinischer Verlag Hans Huber, Bern 1944. Preis geh. Fr. 6.—/RM 3.60.

Die vorliegende Schrift, die als 4. Beiheft zu der von E. Glanzmann und T. Gordonoff in Bern herausgegebenen Zeitschrift für Vitaminforschung erschienen ist, gibt einen zusammenfassenden Überblick über die Arbeiten, die sich mit dem Nährwert und dem Vitamingehalt verschiedener Hefen beschäftigen. Namentlich wird die Frage der Zusammensetzung und der biologischen Wertigkeit an Hefeeiweiß

einerseits und die Möglichkeit der Erhöhung des Gehaltes der Hefe an Vitamin B_1 andererseits erörtert.

Nach einer kurzen Einleitung werden in den einzelnen Abschnitten des Buches Histologie und Chemie der Hefe, ihre Züchtung, die Methode zur Feststellung des Nährwertes der Eiweiße, die Aminosäuren und Eiweiße der Hefe, biologische Untersuchungen über den Nährwert der Hefeeiweiße, Fütterungsversuche mit verschiedenen Trockenhefen und Versuche zur Erhöhung des Gehaltes der Hefen an Vitamin B_1 besprochen. Im Hinblick auf ihre ernährungsphysiologische Bedeutung werden auch die Hefeextrakte behandelt. Der letzte Abschnitt faßt alles Wesentliche der Arbeit kurz zusammen. Das Literaturverzeichnis umfaßt etwa 300 Arbeiten.

Bei der wachsenden Bedeutung der Hefe für die Ernährung der Menschen und der Nutztiere wird manchem Fachgenossen die Schrift willkommen sein. R. Fresenius.

Vitaminbestimmungen. Einen Versuch zur Oxydation von verschiedenen Phenolen in Chloroform-Alkohol durch Eisen III-chlorid in Gegenwart von Kaliumeisen III-cyanid beschreiben P. Meunier und A. Vinet[1]). Die Verfasser bauen darauf eine quantitative Methode zur Bestimmung von Tocopherolen auf. In ein Reagensglas gibt man einen Tropfen einer 1%igen wäßrigen Kaliumeisen III-cyanidlösung sowie einen Tropfen einer 1,5%igen Eisen III-chloridlösung, mischt und fügt 1 *ccm* reines Chloroform und 10 *ccm* 96%igen Alkohol hinzu, den man durch Destillieren über Eisen III-chlorid und Kaliumeisen III-cyanid von reduzierenden Stoffen befreit hat. Das so bereitete Reagens ist mahagonibraun und ganz klar. Bei Zugabe einer Spur eines reduzierenden Stoffes, gelöst in Chloroform oder Alkohol, entsteht Turnbulls Blau, das kolloid in Lösung bleibt, falls die Menge des Reduktionsmittels nicht zu groß ist. Die Lösung muß neutral reagieren. Bei der photoelektrischen Messung wenden die Verfasser folgende Methode an: 5 *ccm* des wie oben bereiteten Reagenses werden in eine Küvette gegeben: man mißt von 30 zu 30 Sekunden die Eigenfärbung der Lösung, um eine leichte photochemische Reduktion festzustellen. Nach der 3. Minute setzt man 0,5 *ccm* der Versuchslösung zu. Nach 15 Minuten Einwirkungsdauer mißt man erneut die Absorption von 30 zu 30 Sekunden, bis man innerhalb einer halben Minute gleiche Werte erhält. Die Differenz zwischen der ersten und der zweiten Messung, multipliziert mit 23, ergibt die Anzahl der reduzierten Millimole Eisen III-chlorid. Ein Molekül Tocopherol reduziert 2 Moleküle Eisen III-chlorid. Bei der Untersuchung von pflanzlichen Ölen verseifen die Verfasser mit alkoholischer 2 n-Kalilauge und schütteln dreimal mit Äther aus. Den Rückstand lösen sie in 10 *ccm* Chloroform. Die der Methode zugrunde liegende Reaktion ($Fe^{\cdot\cdot\cdot} \longrightarrow Fe^{\cdot\cdot}$) wird von anderen Reduktionsmitteln ebenfalls gegeben.

---

[1]) Ann. Chim. anal. appl. [3] **23**, 145 (1941).

Bei der Bestimmung von Aneurin und Aneurinphosphat in Hefe bemühen sich H. G. K. Westenbrink, D. A. van Dorp und M. Gruber[1]) um die Ausschaltung der durch eine sehr wirksame Phosphatase bedingten Schwierigkeiten. Diese Phosphatase, die Aneurinphosphat in Aneurin überführt, konnte in Bäckereihefen nachgewiesen werden, während Brauereihefen fast frei davon waren. Wie anzunehmen, wurden daher in Brauereihefen beträchtliche Mengen Aneurinphosphat gefunden, während Bäckereihefen fast nur reines Aneurin enthielten. Die Verfasser wenden 3 verschiedene Methoden an. 1. Die Thiochrommethode A: Das Aneurin wird wie üblich beim p_H-Wert 3 an Frankonit adsorbiert und das Adsorbat zu Thiochrom oxydiert, dessen Fluorescenz sowohl in der wäßrigen als auch in der butylalkoholischen Phase gemessen wird. Die wäßrige Lösung enthält das oxydierte Aneurinpyrophosphat, der Butylalkohol dagegen das reine Thiochrom. 2. Die Thiochrommethode B: Von dem zu untersuchenden Hefeauszug wird ein Teil sofort mit Frankonit behandelt. Ein 2. Teil (etwa 20 *ccm*) wird zunächst 30 Minuten mit Hefephosphatase, dem alkalischen Auszug von 100 *mg* Bäckereihefe, bei einem p_H-Wert von 3,7 und Zimmertemperatur stehen gelassen und darauf ebenfalls mit Frankonit behandelt. Es wird bei beiden Adsorbaten nur die Fluorescenz der butylalkoholischen Phase bestimmt. Das erstere enthält reines Aneurin, das letztere Aneurin plus durch die Phosphatase in Aneurin übergeführtes Aneurinpyrophosphat. 3. Die manometrische Methode: Dabei wird die Tatsache ausgenutzt, daß Aneurinpyrophosphat mit Cocarboxylase identisch ist. Die Schnelligkeit der Kohlensäureentwicklung bei der Gärung entspricht dem vorhandenen Aneurinpyrophosphat.

Die photometrische Bestimmung des Vitamins C mittels 2,6-Dichlor-phenolindophenol beschäftigt A. Fujita und I. Numata[2]). Die Verfasser versuchen die Nachteile der Tillmansschen Methode, nämlich die Abhängigkeit der gefundenen Werte von der Titrationsgeschwindigkeit, den schwer feststellbaren Umschlag bei sehr kleinen Vitaminmengen oder bei gefärbten und getrübten Extrakten, eine langsame Entfärbung durch die angewendete Säure bzw. durch andere im Untersuchungsmaterial enthaltene reduzierende Substanzen, durch eine photometrische Methode zu umgehen. Zu 4 Lösungen, bezeichnet mit 1, 2, 3, 4 (siehe Tabelle) fügt man 10 *ccm* Indophenollösung, schüttelt 15 Sek. und extrahiert den Farbstoff 5 Sek. lang mit 5 *ccm* Amylacetat. Darauf zentrifugiert man und bringt die Amylacetatschicht in Küvetten (5 *mm*). Die Extinktionen E_1, E_2, E_3, E_4 werden im Pulfrich-Photometer (Filter S 53) bestimmt. Bei einer Verdünnung des Extrakts = v berechnet sich der Ascorbinsäuregehalt nach folgender Gleichung:

$$x = \frac{a\,\frac{m}{n}\,(E_0 - E_2)\,v}{(E_0 - E_1) - (E_0 - E_2)} = \frac{a \,.\, m \,.\, v \,.\, (E_0 - E_2)}{n \,.\, (E_2 - E_1)},$$

wobei a, m und e aus der Tabelle zu entnehmen sind.

[1]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **60**, 185 (1941). — [2]) Biochem. Ztschrft. **308**, 321 (1941).

Gefäß-nummer	2%ige m-Phosphor-säure *ccm*	a *mg*% Ascorbinsäure in 2%iger m-Phosphorsäure *ccm*	Der zu untersuchende Extrakt in 2%iger m-Phosphorsäure *ccm*
1	0	m	n
2	m	0	n
3	n	m	0
4	n + m	0	0

Entsprechende Versuchsbeispiele finden sich im Original.

A. Fujita und T. Sakamoto[1]) haben die Bestimmung des Vitamins A nach F. H. Carr und E. A. Price[2]) einer Nachprüfung unterzogen. Die Verfasser nehmen die Bestimmung anstatt mit dem Lovibond-Tintometer mit dem Pulfrich-Photometer vor. Nach Bestimmung des Extinktionskoeffizienten im Ultraviolett berechnen sie aus einer bestimmten Konzentration an Vitamin A den Faktor, mit dessen Hilfe man den Gehalt an Vitamin A durch Multiplikation der im Pulfrich-Photometer gemessenen Extinktion berechnen kann. Nach Extraktion des Untersuchungsmaterials mittels Chloroforms und Verseifung werden 0,3 *ccm* der Chloroformlösung in die 10 *mm*-Versuchsküvette gebracht und 30 *ccm* Antimonreagens zugesetzt. (Vergleichsküvette: Wasser.) Nach genau 5 Sek. wird die Extinktion (Filter S 61) photometriert. Bei einer Extinktion E ist die Konzentration an Vitamin A der zu untersuchenden Lösung $2{,}2 \times E$ *mg* je 100 *ccm* Lösung.

A. Fujita und T. Sakamoto[3]) haben ferner die spektrophotometrische Bestimmung des Vitamins A bearbeitet. Die Verfasser erhalten das Absorptionsmaximum für das Vitamin bei 325 mμ. Um andere bei 325 mμ absorbierende Substanzen bei der Bestimmung auszuschalten, bestimmen sie den Extinktionskoeffizienten vor und nach der Oxydation. Das Vitamin A wird in Sauerstoff bei 100° in etwa 90 Min. vollständig oxydiert. Aus der Differenz der Extinktionskoeffizienten vor und nach der Oxydation wurde eine für Vitamin A charakteristische Kurve erhalten. Bei vitaminarmen Geweben sind die spektrophotometrischen Werte weniger zuverlässig als die colorimetrischen. Hanna Schmidt.

Untersuchung von Wasser und Mineralwasser. Die Bestimmung der freien Kohlensäure in Trinkwässern versucht J. F. Reith[4]) zu verbessern. Der Verfasser weist auf die Fehlerquellen bei der üblichen Titration hin, die durch Kohlensäureverlust, durch Ausfallen von Calciumcarbonat, durch p_H-Verschiebungen bei Anwesenheit von Calcium- und Magnesium-Ionen entstehen können. Er vermeidet diese Fehler durch folgende Arbeitsweise: Auf einem 120 *ccm* fassenden Kölbchen wird mittels eines Korkens eine kleine Bürette von 5 *ccm* angebracht. 100 *ccm* des

[1]) Biochem. Ztschrft. **308**, 334 (1941). — [2]) Vgl. hierzu diese Ztschrft. **97**, 462 (1934). — [3]) Biochem. Ztschrft. **308**, 344 (1941). — [4]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **60**, 474 (1941).

Wassers werden darin mit $^1/_{22}$ n-Natronlauge gegen 0,3 *ccm* Kresolpurpurlösung (0,1 *g* Metakresolpurpur auf 100 *ccm* 50%igen Alkohol, isohydrisch gemacht) titriert bis zum Umschlag in eine Violettfärbung von gleicher Stärke wie die einer Vergleichslösung von bestimmtem p_H-Wert. Um ein Ausfallen von Calciumcarbonat zu verhindern, werden Wässer mit einer Härte über 21° DH verdünnt. Der Einfluß von Calcium- und Magnesium-Ionen wird durch genau bestimmte Korrekturen ausgeschaltet. Auch in eisenhaltigem Wasser ist der Farbumschlag bei Anwendung von Kresolpurpur genügend scharf, so daß ein Zusatz von Seignettesalz, der bei der Titration der freien Kohlensäure falsche Ergebnisse verursacht, überflüssig ist.

Die experimentelle Sicherstellung von Uranspuren im Karlsbader Sprudelsalz versucht J. Hoffmann[1]) durch Verbindung der chemischen Analyse mit der Fluorescenzanalyse zu erreichen. Der Verfasser geht bei der Untersuchung von 5 *g* des Salzes aus. Nach einer Schwefelwasserstoffbehandlung in essigsaurer Lösung, Entfernung der Phosphat-Ionen mit Molybdatlösung, Fällung des Molybdatüberschusses mit Schwefelwasserstoff unter anschließendem Kochen in einer Druckflasche werden die Sesquioxyde des Urans in Gegenwart von Ammoniumchlorid durch kohlensäurefreies Ammoniumhydroxyd gefällt. Die Probe wird gekocht und filtriert; im Filtrat werden durch einen Zusatz von uranfreiem EisenIII-chlorid die noch nicht erfaßten Uranspuren mit ausgefällt. Die Niederschläge werden mehrmals gelöst und wieder ausgefällt. Zur Trennung des Urans werden 1. die Niederschläge mit kohlensäurehaltigem Ammoniak und reinstem Ammoniumcarbonat behandelt, 2. die Niederschläge gelöst und mit reinstem Ammoniumcarbonat wieder gefällt. Die gesammelten Filtrate enthalten die Uranverbindung $(NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3]$. Nach Fällen mit Oxalsäure, Zerstören der organischen Substanz und Befreien von Kieselsäure wird mehrfach mit Natriumcarbonat eingeengt und darauf kurz ausgeglüht. Die Uranspuren werden mit einer Natriumfluoridlösung aufgenommen. Nach F. Hernegger und Berta Karlik[2]) zeigt das Fluorescenzspektrum des mit Uran aktivierten Natriumfluorids 4 Banden bei 626, 602, 577 und 555 $\mu\mu$, deren Stärke der Verfasser im Vergleich zu Eichproben von bestimmtem Urangehalt im Haitingerschen Fluorescenzmikrospektroskop mißt. Der Verfasser bestimmt im natürlichen Karlsbader Sprudelsalz $2 \cdot 12 \cdot 10^{-4}$ %, dagegen im käuflichen Karlsbader Sprudelsalz $2 \cdot 3 \cdot 10^{-6}$ % Uran.

Hanna Schmidt.

Milchuntersuchung. Zur Analyse von veränderter oder koaguierter Milch beschreibt E.-G. Voiret[3]) einen Homogenisationsapparat für das Laboratorium. Eine runde Metallscheibe wird mit großer Schnelligkeit (4—5000 Umdrehungen je Min.) in ganz geringem Abstand (zwischen 1—0,1 *mm*) von einer zweiten feststehenden Scheibe gedreht. Die veränderte Milch muß, nachdem sie durch einen Trichter eingetreten ist, den

[1]) Arch. der Pharm. **279**, 29 (1941). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **109**, 50 (1937). — [3]) Ann. Falsific. **32**, 401 (1939).

Zwischenraum zwischen den beiden Scheiben passieren, wobei durch die auftretende Reibung die Masse sehr fein verteilt und emulgiert wird.

Um die Emulgierung zu begünstigen, ist es u. U. nötig, folgendermaßen zu verfahren: Man erhitzt die Probe bis zum Flüssigwerden der fetten Bestandteile (40—50°) in Gegenwart von 1% Amylalkohol. Die Gegenwart dieses Alkohols erleichtert nach Meinung des Verfassers das Verfahren, weil dadurch die Oberflächenspannung zwischen dem wäßrigen Anteil und dem Fett verringert wird und die Klumpen aufgelockert werden. Der Verfasser erwähnt die guten Erfahrungen, die er mit dem beschriebenen Apparat an den verschiedensten z. T. sehr stark veränderten Milchproben gemacht hat. Eine Abbildung des Apparates befindet sich im Original.

Zur Konservierung von Milchproben empfehlen E.-G. Voiret und Bonaimé[1]) etwa 1% Amylalkohol in Verbindung mit Kaliumdichromat. Nach Überzeugung der Verfasser bedeutet dies einen vollkommenen Schutz der Probe. Als Vorteil des Amylalkohols heben sie neben seiner antiseptischen Wirkung hervor, daß er die Oberfläche der konservierten Milch bedeckt und diese so von der Luft abschließt, sowie daß er eine Emulgierung der Milch erleichtert und seine Anwesenheit bei den vorzunehmenden Untersuchungen nicht stört.

Die Bestimmung der Chloride in Milch mittels Mikrofällung schildert R. Vladesco[2]). Der Verfasser versetzt in einem Kjeldahlkolben 0,1 *ccm* Kuhmilch mit einem Überschuß an Silbernitrat und schließt darauf mit konz. Salpetersäure auf. Das in der klaren Lösung sich absetzende Silberchlorid wird mit einem Überschuß an Ammoniak gelöst und die klare Lösung in ein Zentrifugenrohr mit einer Capillare von 0,5 *cm* Durchmesser gebracht. Darauf wird tropfenweise ein Überschuß von konz. Salpetersäure zugegeben und zentrifugiert. Man liest die Höhe des Sediments in der geeichten Capillare ab und entnimmt aus der folgenden, vom Verfasser mit Hilfe einer Magnesiumchloridlösung von bekanntem Gehalt aufgestellten Tabelle den dieser Höhe entsprechenden Chloridgehalt.

Chlor γ	Höhe des Sediments *mm*	Chlor γ	Höhe des Sediments *mm*
13,3	0,75	119,7	5,75
26,6	1,75	133,0	6,75
39,9	2,25	146,3	7,00
53,2	2,75	159,6	7,50
66,5	3,50	172,9	8,00
79,8	4,25	186,2	8,25
93,1	4,50	199,5	9,25
106,4	5,50		

Bei verschiedenen Milchproben erhielt der Verfasser Werte von 0,931 bis 1,064 *g* Chlor im Liter. Hanna Schmidt.

[1]) Ann. Falsific. **32**, 404 (1939). — [2]) Compt. rend. **212**, 238 (1941).

Fette und Öle. Einen Beitrag zur Fettbestimmung bei der Verarbeitung von Ölsaaten liefert F. Pallauf[1]). Es wird eine Quetschwalze beschrieben, mit deren Hilfe man die Saaten bequem zerkleinern kann. Nach der ersten Extraktion wird eine Nachzerkleinerung mit Sand empfohlen, die man während der Nachextraktion häufiger wiederholt, um die Extraktionsdauer zu verkürzen. Als Extraktionsmittel wird vorläufig Petroläther empfohlen, da reine Lösungsmittel wie Trimethyläthylmethan (Sdp. 49°) oder Cyclopentan (Sdp. 50°) für die Laboratoriumspraxis zu teuer sind. Für den Twisselmannschen Extraktionsapparat schlägt der Verfasser eine Verbesserung des Mittelstückes vor, durch die eine raschere und vollständigere Extraktion erreicht wird.

Eine modifizierte Fettbestimmung für Milch und Käse gibt G. Bognár[2]) an. Zur Vereinfachung des Verfahrens nach Werner Schmid[3]) bzw. St. Bondzynski[4]) verwendet der Verfasser eigens für diesen Zweck konstruierte Zersetzungskolben, in denen nach dem Erkalten sofort die Ausschüttelung mit Petroläther vorgenommen werden kann, wodurch ein Umfüllen in einen kalibrierten Gottliebschen Meßzylinder vermieden wird. An Stelle von konz. Salzsäure wird 25%ige Salzsäure verwendet.

Über die Nachprüfung der Reichert-Meißlzahl und der Polenskezahl durch die Internationale Kommission für Fettstoffe im Jahre 1938/39 berichtet H. P. Kaufmann[5]). Von 17 dänischen, deutschen, französischen, holländischen, italienischen, japanischen, norwegischen und schweizerischen Untersuchern wurde ein Vorschlag der französischen Kommission, durch den beide Kennzahlen definiert und methodisch festgelegt waren, an dem gleichen Fett erprobt. Als Vergleich wurde die deutsche Einheitsmethode herangezogen. Es wurden einzelne Unklarheiten bei der Ausführung der Methode herausgestellt, die noch behoben werden müssen.

Das Lichtbrechungsvermögen als physikalische Kennzahl der Öle und Fette haben S. Fachini und G. Dorta[6]) neben der Jodzahl zur Prüfung und Bewertung des Olivenöls angewendet. Aus zahlreichen Versuchen der Verfasser geht hervor, daß bei steigender Jodzahl die Refraktion ebenfalls steigt, und zwar annähernd proportional zur Jodzahl. Die Verfasser schlagen vor, bei Reihenuntersuchungen die Jodzahl aus der Refraktion unter Zugrundelegung der festgestellten Werte zu berechnen.

Hanna Schmidt.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

L. Hänel. K. Fresenius.

Textilindustrie. In Fortsetzung früherer Untersuchungen[7]) zur quantitativen Bestimmung von Lanital in Mischgeweben mit Wolle

[1]) Fette u. Seifen **48**, 549 (1941). — [2]) Fette u. Seifen **48**, 332 (1941). — [3]) Diese Ztschrft. **27**, 464 (1888). — [4]) Diese Ztschrft. **33**, 486 (1894). — [5]) Fette u. Seifen **48**, 190 (1941). — [6]) Fette u. Seifen **48**, 547 (1941). — [7]) Ann. Chim. applicata **28**, 530 (1938); vgl. diese Ztschrft. **119**, 314 (1940.)

und anderen Fasern machen ebenfalls A. Cappelli und R. Tuffi[1]) weitere Angaben über zweckmäßige Arbeitsweisen. Zur Trennung von Lanital und Wolle wird ein Stück des zu untersuchenden Gewebes von etwa 3 *g* in Stücke von 1 *qcm* zerschnitten und in einem 250 *ccm*-Becherglas mit 100 *ccm* einer Lösung, die aus 200 *g* krystallisiertem Natriumsulfid und 20 *g* Natriumhydroxyd in 1 *l* Wasser bereitet wurde, ½ Stde. bei 60° gerührt. Nunmehr gießt man den Becherglasinhalt in 300 *ccm* Wasser und arbeitet einige Zeit durch. Die Flüssigkeit wird abgegossen und das Ungelöste noch 6mal mit je 300 *ccm* Wasser behandelt. Der gewaschene Rückstand wird gesammelt und bleibt mit 100 *ccm* einer 20%igen Formaldehydlösung 1 Min. lang stehen. Der nunmehr ungelöst bleibende Rückstand ist der Lanitalanteil der Gewebeprobe; er wird zur völligen Reinigung einige Minuten mit fließendem Wasser und dann mit Alkohol und Äther gewaschen und endlich an der Luft getrocknet.

Zur Analyse von Geweben, die Lanital, Wolle und Kunstfasern (Viscose) enthalten, wird aus den Proben zunächst die Wolle nach dem im vorausgehenden beschriebenen Verfahren entfernt. Zur Bestimmung der Kunstfaser weicht man 3—5 *g* des in Stücke von 1 *qcm* zerschnittenen Gewebes in Schwefelsäure von 58° Bé ein und läßt unter öfterem Umrühren 2 Stdn. bei 18—20° stehen. Die Lösung samt Niederschlag wird dann in Wasser gegossen und der aus Lanital und Wolle bestehende Rückstand abfiltriert. Nach dem Waschen mit reichlichen Mengen Wasser wird der Rückstand mit 300 *ccm* verdünntem wäßrigen Ammoniak gut verrührt und dann 2- bis 3mal mit Wasser ausgekocht. Das Wolle-Lanital-Gemisch wird 2 Stdn. bei 100—105° getrocknet und vor dem Wägen längere Zeit an der Luft liegengelassen.

K. Schwertassek[2]) beschreibt eine einfache und rasch auszuführende Methode zur quantitativen Trennung von Kunstfasern aus Hydratcellulose und Fasern aus nativer Cellulose. Bei der Ausarbeitung des Verfahrens wurde von der Tatsache ausgegangen, daß die Fasern von nativer Cellulose in kalter 10%iger Natronlauge zwar quellen, die gequollenen Fasergele aber gegenüber quetschenden Behandlungen eine gute mechanische Widerstandsfähigkeit besitzen, während die Kunstfasern aus Hydratcellulose schon bei einer leichten mechanischen Druckbehandlung in feine Bruchstücke zerteilt werden. Unter Ausnutzung dieses Sachverhaltes für eine quantitative Trennungsmethode wurde ein einfaches Gerät entwickelt, das aus einem feinen Sieb aus Eisendraht mit 400 Maschen je Quadratzentimeter besteht und auf eine geriffelte Glasplatte aufgelegt wird. Außerdem ist eine kleine geriffelte Eisenwalze mit Kautschuküberzug notwendig. Zur Trennung der Fasern behandelt man 0,3 *g* des Materials, das vorher entappretiert bzw. entschlichtet und getrocknet oder im Klimaraum ausgelegt wurde, mit 10%iger kalter Natronlauge. Um die Netzfähigkeit zu erhöhen, setzt man dem alkalischen Bad Leophen, Mercerol oder ein ähnliches Netzmittel zu. Das nach wenigen Minuten gequollene Fasermaterial wird nun

[1]) Boll. Assoc. ital. Chim. tess. colorist. **15**, 129 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 4400 (1939). — [2]) Angew. Chem. **52**, 700 (1939).

auf das Sieb mit der daruntergelegten geriffelten Glasplatte gebracht und mittels der Gummiwalze mehrere Male unter gelindem Druck ausgewalzt. Bei dieser Behandlung werden die Kunstfasern zu einem feinen Brei zerdrückt, der durch das Sieb läuft und von der Riffelung der Glasplatte aufgenommen wird. Zur vollkommenen Aufnahme des Faserbreis in den Rillen kann die Lage des Siebes während des Auswalzens verändert werden. Der Vorgang des Auswalzens wird unter frischem Laugenzusatz 2mal wiederholt. Nach dieser Behandlung ist die vollständige Entfernung der Kunstfasern praktisch erreicht. Die letzten feinen Faserbruchstücke werden durch Spülen mit Leitungswasser bei mechanischer Durcharbeitung über dem Sieb entfernt; hierauf wird mit verdünnter Essigsäure angesäuert, mit destilliertem Wasser nachgespült und vor dem Wägen getrocknet oder im Klimaraum ausgelegt. Von der quantitativen Durchführung des Trennungsprozesses hat man sich durch mikroskopische Betrachtung des Faserrückstandes zu überzeugen und nötigenfalls den Auswalzprozeß nochmals durchzuführen.

Im Gegensatz zu anderen Fasertrennungsmethoden ist es bei der Ausführung dieses Verfahrens nicht nötig, das Probematerial in kleine Stücke zu zerschneiden; Garne können ohne vorherige Zerkleinerung verwendet werden; Gewebe müssen nur in Kette und Schuß zerlegt werden. Die Gewichtsverluste, welche die nativen Cellulosefasern bei der Laugenbehandlung erleiden, werden durch Korrekturzuschläge ausgeglichen. Diese betragen für Baumwolle (roh) 2,5%, für mercerisierte sowie gebleichte Baumwolle 1% und für Flockenbast (roh, gut aufgeschlossen) 4%.

Bei schwerer trennbarem Material, wie z. B. einfachen Mischgarnen in groben Nummern, ist darauf zu achten, daß die Einwage nicht größer als 0,3 *g* ist, da sonst die mechanische Durcharbeitung erschwert wird.

Bei dem Versuch, die Methode auch auf die Untersuchung anderer Faserwerkstoffe zu übertragen, zeigt sich, daß Acetylcellulosefasern nur schwer in Suspension gehen und daher vor dem Versuch mit Aceton weggelöst werden müssen. Zur Trennung von Wolle und Cellulosekunstfasern ist das Verfahren vorläufig nicht geeignet, während für die Trennung von echter Seide und Hydratcellulose nach der Laugenauswalzmethode infolge des geringen Gewichtsverlustes der Naturseide bei diesem Prozeß durchaus eine Möglichkeit besteht.

Über die Herstellung und Auswertung von Aschenbildern einiger Zellwollen nach dem Verfahren von K. Czapla[1]) berichtet J. Plail[2]). Das von K. Czapla ausgearbeitete Verfahren beruht darauf, daß man Faserstoffe oder Gewebe mit einer Imprägnierlösung aus 100 Teilen destilliertem Wasser, 16 Teilen Thorium- und 0,4 Teilen Ceriumnitrat behandelt, die Faserstoffe dann auf porösen Ton- oder Gipsplatten aufpreßt und vollständig trocknet; anschließend verascht man sie zwischen Platinblechen über einem Mikrobrenner, bettet die Faserasche in dünn-

[1]) Blätter für Untersuchungs- u. Forschungsinstrumente **11**, 59 (1937). — [2]) Melliands Textilber. **21**, 561 (1940).

flüssige Canadabalsam-Xylol-Lösung ein und betrachtet unter dem Mikroskop.

Zur Untersuchung von Zellwollen erwies sich die von Czapla angegebene Imprägnierlösung in den meisten Fällen als zu konzentriert; sie wurde deshalb mit destilliertem Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt. Weiterhin zeigte sich, daß die Erkennung der Aschenbilder mit zunehmender Stärke der Mattierung schwieriger wird und schließlich gänzlich versagt, da das Mattierungsmittel die vorhandenen Aschestrukturen überlagert und dichte, undurchsichtige Bilder ergibt.

Es werden fünf Gruppen von Aschenbildern festgestellt, in die sich mehr oder minder deutlich alle untersuchten Zellwollen einreihen lassen.

Die Gruppe A ist gekennzeichnet durch eine rein weiße Asche, die ein dichtes, ineinander verflochtenes Netzwerk zeigt; grobe Längslinien sind deutlich sichtbar. Die Aschenbilder sind meist wenig durchsichtig und fein gekörnt. Die Gruppe umfaßt die meisten Viscosekunstseiden und von den Zellwollen: Lanusa, Glauchau, Vistralan XT, Vistra CWW, Cuprama und Cuprama SK.

Die Aschenbilder der Gruppe B zeigen meist nur wenige, aber breite und verhältnismäßig lange Längsfurchen, die von ebenso breiten Aschenbrücken getrennt sind. Die Aschenbilder sind meist wenig durchsichtig. Zu der Gruppe gehören die Zellwollen Flox, Feinflox, Vistra WW, Vistra W und Phrix BR; die Zellwolle Vistra CWW zeigt ebenfalls häufig Bilder der Gruppe B.

Gruppe C: Die Aschenbilder dieser Gruppe sind durch zahlreichere und feinere Längsstreifen charakterisiert als die der Gruppe A. Die Längsstreifen sind meist kürzer und ineinander verlaufend, außerdem sind sie häufig auf den inneren Teil der Faserachse beschränkt. Am Faserrande ist für die fehlenden Längslinien eine feine Körnelung festzustellen. Zu dieser Gruppe gehören: Floxalan, Trockenflox, Paraflox, Vistra F und Phrix BM.

Gruppe D: Die Längslinien sind undeutlich; dafür treten eine sichtbare Körnelung und eine charakteristische, sehr deutliche, in der Mitte der Faserasche fast ununterbrochen verlaufende Längslinie auf. Der Querschnitt der Längslinie ist nierenförmig. Das Aschenbild wird von Vistra HB und Phrix BF gegeben.

Gruppe E: Charakteristisch ist der Wechsel von Stellen mit feinen und zahlreichen Längslinien und solche ohne Längslinien mit feiner Körnelung. Die Asche ist durchsichtig. Zu dieser Gruppe gehören Vistra XT und Vistra XTh.

E. Freedman und H. Nechamkin[1]) berichtigen die Arbeit von R. Gerber und K. Lathrop[2]) und stellen fest, daß eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Nylon in Mischungen von Nylon und Acetatseide oder Vinyon durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure beschrieben ist, wobei Nylon in Lösung geht.

[1]) Americ. Dyestuff Reporter **29**, 540 (1940); durch Chem. Zentrbl. **112**, I, 1245 (1941). — [2]) Americ. Dyestuff Reporter **29**, 437 (1940).

Einen Überblick über die Methoden der analytischen Bestimmung von Eulan auf der Wollfaser gibt H. Rath[1]).

O. Mecheels[2]) weist „Eulan neu" entweder mit EisenIII-chloridlösung oder mit Ninhydrin nach. Zur Durchführung der Eisenchloridmethode wird die zu untersuchende Wollprobe mit verdünnter Natronlauge aufgeschlossen und die alkalische Lösung nach dem Ansäuern mit Amylacetat ausgezogen. Die Amylacetatlösung schüttelt man mit destilliertem Wasser und versetzt sie tropfenweise mit wäßriger EisenIII-chloridlösung. Bei Anwesenheit von Eulan neu färbt sich das Amylacetat blau. Die Methode läßt sich durch Anwendung von mit Sirius-Blau BRR hergestellten Vergleichslösungen auch quantitativ auswerten.

Die Ninhydrinmethode beruht darauf, daß mit Eulan behandelte Wolle der Hydrolyse weniger leicht zugänglich ist als nicht eulanhaltige Wolle. Das Abkochwasser nicht eulanisierter Wolle gibt mit Ninhydrin eine tiefblaue Färbung, während bei präparierter Wolle nur eine sehr schwache Färbung auftritt.

H. Rath[3]) kocht zum Nachweis von Eulan neu etwa 1 *g* der zu untersuchenden Probe 15 Min. mit etwa 150 *ccm* ammoniakhaltigem Wasser und säuert die Kochflüssigkeit nach dem Filtrieren und Entfärben mit Schwefelsäure an. Das abgelöste Eulan neu wird nun, wenn nötig nach vorherigem Eindampfen der Lösung, auf eine zehnmal kleinere, ungefärbte Wollprobe durch 10 Min. langes Kochen übertragen. Nach dem Spülen in Wasser übergießt man die Probe mit Kupferoxydammoniak und spült sie erneut ab. Bei Anwesenheit von Eulan färbt sich die Wollprobe tief moosgrün, während bei Abwesenheit eine Blaufärbung auftritt.

Zum Nachweis von Eulan NK hat sich in der textilen Untersuchungspraxis ein anderes Verfahren von H. Rath[3]) bewährt. Man kocht etwa 1 *g* der zu untersuchenden Wollprobe mit 200 *ccm* 2%iger Essigsäure 10 Min. lang und gibt nach dem Abkühlen zu einigen Kubikzentimetern des Extraktes erst etwas Stärkelösung und dann tropfenweise verdünnte Jodlösung. Bei Gegenwart von Eulan NK tritt eine rasch verschwindende Blaufärbung auf, die dann in eine Gelbfärbung übergeht, während die eulanfreie Probe eine anhaltende Blaufärbung liefert.

Eine von J. W. Groß und E. v. Roll[4]) ausgearbeitete Methode zur quantitativen Bestimmung von Eulan NK und Eulan NKF extra beruht auf der qualitativen Jodmethode von H. Rath. Das aus der Untersuchungsprobe isolierte Eulan wird in wäßriger Lösung mit Jod in Gegenwart von Stärke titriert. Ein anderes, von denselben Verfassern ausgearbeitetes quantitatives Verfahren zur Erfassung von Eulan neu auf der Faser fußt auf der quantitativen Ausfällbarkeit des Eulan neu mit einer Eulan NK-Lösung. Das isolierte Eulan neu wird in wäßriger Lösung mit einem Überschuß von Eulan NK versetzt und der Überschuß mit Jod zurücktitriert.

---

[1]) Melliands Textilber. **21**, 640 (1940). — [2]) Melliands Textilber. **16**, 42 (1935). — [3]) Klepzigs Textilztschrft. **41**, 129 (1938). — [4]) Melliands Textilber. **21**, 525 (1940).

Wie Jod, so gibt auch Brom und Kaliumjodid mit Eulan NK 35 Additionsprodukte. Diese Beobachtung hat K. Heidler[1]) für eine Bestimmungsmethode nutzbar gemacht, indem das von der Faser getrennte Eulan mit Kaliumjodid gefällt und gewogen wird.

Über den Fäulnisschutz von Textilien berichtet S. G. Barker[2]). Insbesondere wurden mit den gröberen Fasern wie Jute, Hanf, Ramie und Sisal Versuche angestellt. Über die Rolle der Polysaccharide, besonders des Xylans, im chemischen Aufbau und in der Feinstruktur der Gesamtfaser wird an Hand früherer Arbeiten ein Überblick gegeben. Auch ohne die Mitwirkung von Bakterien erleiden die Fasern durch Luft und Sonnenlicht eine Verrottung, die unter der Wirkung von Eisen-, Barium- und Bleisalzen und anderen Salzen katalysiert wird. Tannin und Catechu schützen die Textilfasern vor Bakterien und Pilzen recht gut. Die gewöhnlichen Schimmelpilzsorten gedeihen nur bei einer relativen Luftfeuchtigkeit zwischen 75 und 95%. Die Rolle der Luftfeuchtigkeit ist dabei wesentlicher als die des Nährbodens, so daß Textilien in einer Atmosphäre geringeren Feuchtigkeitsgehaltes von Schimmel nicht angegriffen werden. Vor Bakterien können die Fasern entweder durch Antiseptica, durch oberflächliche Acetylierung oder durch wasserabstoßende Imprägnierungsmittel geschützt werden. Zur Desinfektion dienen Chromsalze, Kupfersalze, Phenole und Shirlan. Die Imprägnierung kann mit Bitumen, Gummi und ähnlichen Stoffen erfolgen. Sehr ligninreiche Fasern, wie diejenigen der Kokosnuß, sind von Natur aus wenig fäulnisgefährdet.

Einen Überblick über die Methoden zur Bestimmung der Ursachen von Schädigungen im Wolltuch gibt B. A. Ryberg[3]), indem er ältere Arbeiten und neue eigene Versuche beschreibt, um photochemische, chemische und mechanische Wollschädigungen zu erkennen und ihre Ursachen zu ermitteln. Es wurden Untersuchungen über die Löslichkeit geschädigter Wolle in 0,2 n-Schwefelsäure und in verdünnten alkalischen Lösungen zur Unterscheidung von Schädigungen durch Säure oder Alkalien angestellt. Andere Versuche dienten dem Nachweis von Wollschädigungen durch Licht, Carbonisieren, Dampf, Wasser, trockene Hitze, Peroxydbleiche und Chloren. Ebenso wurde über die Verwendung fluorescierender Farbstoffe zur Feststellung von Schädigungen, über die Wirkung von Bleiacetatlösungen verschiedenen p_H-Wertes auf normale und geschädigte Wolle, sowie über das Quellen von Wolle, die mit 0,1 n-Natronlauge vorbehandelt wurde, gearbeitet. Die Beobachtungen und Ergebnisse sind in zahlreichen Tabellen, Kurven und Abbildungen wiedergegeben.

Untersuchungen über Methoden zur Messung der Dicke, der elastischen Eigenschaften beim Zusammendrücken und der Biegsamkeit von Geweben hat W. I. Tepnin[4]) angestellt. Es

[1]) Melliands Textilber. **21**, 407 (1940). — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. **57**, 1222 (1938). — [3]) Americ. Dyestuff Reporter **29**, 588 und 595 (1940); durch Chem. Zentrbl. **112**, I, 1114 (1941). — [4]) Leichtind. (russ.) **18**, Nr. 8, 47 (1939); durch Chem. Zentrbl. **111**, I, 1124 (1940).

wird vorgeschlagen, die Messung der Dicke von Geweben bei einer Belastung von 5 *g* je Quadratzentimeter vorzunehmen. Zur Messung der elastischen Eigenschaften beim Zusammendrücken von Geweben ergaben sich als zweckmäßig die folgenden Versuchsbedingungen: Spezifischer Druck für die Bestimmung der anfänglichen Dicke 5 *g* je Quadratzentimeter; spezifischer Druck bei der Belastung 250 *g* je Quadratzentimeter; Dauer der Belastung 5 Min.; Dauer der „Erholung" vor der endgültigen Messung der Dicke 3 Min. Die Biegsamkeit von Geweben wird entweder aus experimentellen Daten errechnet oder in einem eigens dazu konstruierten Apparat durch die Größe des Durchbiegens eines Gewebestreifens unter dem Einfluß des Eigengewichtes bestimmt.

Im Verlauf von Untersuchungen über die Dichtebestimmungen als Hilfsmittel bei Faserprüfungen kommt P. M. Heertjes[1]) zu der Feststellung, daß Gase infolge ihres kleineren Mol-Durchmessers zur Dichtebestimmung geeigneter sind als Flüssigkeiten. Besonders gute Resultate werden bei Verwendung von Helium erhalten, da dieses Gas von der Faser nicht adsorbiert wird. Bei allen Dichtebestimmungen ist zu berücksichtigen, daß sämtliche Faserstoffe aus feuchter Luft Wasser aufnehmen. Wird der Rauminhalt des Systems Cellulose-Wasser mit Hilfe von feuchtem Helium bei verschiedenen Feuchtigkeitsgraden bestimmt und daraus die Dichte als Funktion der Feuchtigkeit berechnet, so ergeben sich bei 0—6,25% Feuchtigkeit ansteigende, bei Feuchtigkeitsgehalten über 6,25% jedoch abnehmende Werte für die Dichte. Das Ansteigen der Dichtewerte wird auf Wasser zurückgeführt, das zum Teil an der Außenfläche der Fasermicellen adsorbiert wird und zum Teil in das Cellulosegitter einwandert. Der Umkehrpunkt bei 6,25% Feuchtigkeit läßt auf die Bildung eines Cellulosehydrats schließen, wobei die Menge des aufgenommenen Wassers durch die Anzahl freier OH-Gruppen bestimmt wird.

Untersuchungen zur Bestimmung und Beurteilung der Wärmedurchgangszahl von Kleiderstoffen haben H. Anton und F. Riecke[2]) ausgeführt. An Hand umfangreicher Versuche wird eine Methode zur Ermittlung der Wärmedurchgangszahl entwickelt und der Nachweis geführt, daß diese Kennzahl ohne Berücksichtigung der Strahlungseigenschaften der Umgebung des Heizkörpers nur mangelhaft charakterisiert ist. Zur Beurteilung der wärmehaltenden Eigenschaften von Geweben müssen zweckmäßig der prozentuale Kälteschutz im Parallelversuch an einer unbekleideten Heizplatte und die Luftdurchlässigkeit ermittelt werden.

Eine einfache, zur Bestimmung des Endpunktes der Leinröste von W. Sserdjukow[3]) beschriebene Methode fußt auf der Eigenschaft des Jods, die Zellen von Bacterium amylobacter, den Verursacher der Röste, in den verschiedenen Lebensstadien verschieden

[1]) Chem. Weekbl. **36**, 610 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 3508 (1939). — [2]) Arch. Hyg. Bakteriol. **122**, 333 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 3216 (1939). — [3]) Flachs u. Hanf (russ.) 1940, Nr. 7, 26; durch Chem. Zentrbl. **112**, I, 843 (1941).

zu färben. Die jugendlichen Zellen werden von Jod gelb gefärbt; später, nach Anreicherung der Bakterienkörper mit Kohlenhydraten, tritt eine rosaviolette Färbung auf; im Stadium der schnellen Vermehrung und Teilung der Bakterien färben sich diese violett. Ist die Entwicklung der Bakterien bis zum Stadium der Sporenbildung fortgeschritten, so ergibt ein Zusatz von Jod zu dem Preßsaft des röstenden Leines wiederum eine violettrosa Färbung. Der Endpunkt der Leinröste ist an dem Auftreten dieser zweiten violettrosa Färbung zu erkennen. Eine Überröstung des Leines wird durch eine gelblichrosa Färbung des Leines erkannt.

Die Bestimmung des Alkaligehaltes in Sulfidbädern nimmt N. A. Juschkow[1]) auf folgende Weise vor: In einen Meßkolben von 200 *ccm* Inhalt bringt man zuerst 50 *ccm* einer 0,2 m-Zinksulfatlösung, dann 10 *ccm* des zu untersuchenden Sulfidbades und endlich 25 *ccm* 0,1 n-Citronensäurelösung. Man schüttelt dann gut durch, füllt bis zur Marke mit destilliertem Wasser auf und filtriert durch ein trockenes Filter. In 50 *ccm* des Filtrats wird der Alkaligehalt titrimetrisch bestimmt. Wird in dem zu untersuchenden Bad Natriumcarbonat vermutet, so werden 50 *ccm* des Filtrats innerhalb 30 Min. mit kohlendioxydfreier Luft durchblasen. Den Luftstrom erzeugt man mittels einer Wasserstrahlpumpe, wobei die Luft vorher durch zwei Waschflaschen mit 15—20%iger Natronlauge gewaschen wird. Nach dem Durchblasen wird die zu untersuchende Lösung zur vollständigen Ausfällung des Zinksulfats mit 5—10 *ccm* einer 10%igen KaliumeisenII-cyanidlösung versetzt und der Überschuß mit 0,1 n-Natronlauge in Gegenwart von Phenolphthalein titriert. Enthält das Bad kein oder nur sehr wenig Natriumcarbonat, so kann statt Citronensäure 0,1 n-Essigsäure verwendet werden, wobei sich das Durchblasen des Filtrats mit Luft erübrigt. L. Hänel.

Kunststoffe. Ein Meßverfahren zur Bestimmung der Temperaturleitzahl und der spezifischen Wärme von Kunststoffen mittels eines Dampfcalorimeters nach Bunsen hat F. Gottwald[2]) ausgearbeitet. Durch Messung des zeitlichen Temperaturanstiegs im Inneren der zu untersuchenden Kunststoffproben können die beiden Stoffmerkmale nebeneinander mit einem Zeitaufwand von nur etwa 10 Min. je Messung bestimmt werden; dadurch ist dieses Verfahren für technische Reihenuntersuchungen gut geeignet.

Das einfache Meßgerät besteht aus einem Erlenmeyerkolben, der innen zur Erzeugung des Dampfes eine elektrische Heizwendel enthält. Durch ein Glasrohr leitet man den Dampf in den Calorimeterraum ein und sorgt durch ein zweites gebogenes Glasrohr für die Ableitung des Kondenswassers, wobei ein Wasserabschluß den Dampfdurchtritt verhindert. An die Rückleitung ist ferner ein Ansatzrohr angeschlossen, das überschüssigen Dampf wegleitet und die Entstehung von Überdruck im Calorimeter verhindert.

Zum raschen Trocknen und Abkühlen der Apparatur nach der Messung kann an dieses Rohr eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen

[1]) Baumwoll-Ind. (russ.) **10**, Nr. 6, 28 (1940); durch Chem. Zentrbl. **112**, I, 1228 (1941). — [2]) Kunststoffe **29**, 248 (1939).

werden. Boden und Deckel des Calorimeters sind aus Hartpapier, dessen bearbeitete Flächen durch einen Lacküberzug vor zu starker Quellung geschützt sind. Um ein schnelles Anheizen zu erreichen, wird der Calorimeterraum klein gehalten und der Dampf durch den Boden bis knapp unterhalb des Deckels geleitet. Die Probe wird an zwei etwa $^1/_{10}$ *mm* dicken Kupferdrähten aufgehängt, welche die beiden Lötstellen eines Thermoelementes im Calorimeterraum mit einem Galvanometer verbinden und deshalb elektrisch voneinander isoliert sind. Zum Auffangen des abtropfenden Wassers ist ein Aluminiumteller, an den unten ein Stück Fließpapier angeklebt ist, gut geeignet. Das umständliche Arbeiten mit kleinen Gewichten vermeidet man durch die Auswägung mit der Kette. Anfangs- und Endtemperatur für die Berechnung der spezifischen Wärme werden mit dem Quecksilberthermometer gemessen. Zur Bestimmung der Temperaturleitzahl wird der Temperaturverlauf im Inneren der Probe beobachtet. Man mißt mit dem erwähnten Thermoelement, dessen eine Lötstelle in eine 1 *mm*-Bohrung in der Längsachse eingeführt wird. Die zweite Lötstelle befindet sich frei im Calorimeterraum. Man mißt also den Unterschied zwischen der Außen- und der Innentemperatur der Probe.

Zur Ausführung der Messung werden prismatische oder zylindrische Proben von 60 *mm* Länge verwendet. In der Längsachse wird der Stab mit einer Bohrung von 1 *mm* Durchmesser und 30 *mm* Dicke versehen. Bevor man die eine Lötstelle des Thermoelements in die Bohrung einführt, füllt man diese zwecks besseren Wärmekontaktes mit Wasser. Nach dem Aufhängen der Probe heizt man das Wasser in dem Erlenmeyerkolben und mißt den Verlauf der Temperaturdifferenz. Da das Galvanometer zum Erreichen genügender Ablesegenauigkeit möglichst bei 20° den Endausschlag geben soll, muß der Beginn des Versuchs durch einen Neben- oder Vorwiderstand geschützt werden. Der Verlauf der Temperaturdifferenz wird nur während der letzten 15—20° gemessen. Kennt man die ungefähre Empfindlichkeitsverminderung, so kann man am Galvanometer feststellen, wann mit der eigentlichen Messung begonnen werden muß. Durch Auftragen der Galvanometerausschläge über der Zeit auf halblogarithmischem Papier läßt sich die Abklingkonstante oder reziproke Zeitkonstante x bestimmen. Auf rechnerischem Wege sind nur zwei Meßpunkte nötig. Man erhält dann durch Dividieren der beiden Gleichungen:

$$d_1 = A \cdot e^{-xt_1} \text{ und } d_2 = A \cdot e^{-xt_2};$$

durch anschließendes Logarithmieren folgt daraus:

$$x = \frac{\ln d_1/d_2}{t_2 - t_1}.$$

d_1 und d_2 sind die gemessenen Temperaturdifferenzen, t_1 und t_2 die zugehörigen Zeiten. Aus der Gleichung ergibt sich, daß die Temperaturmeßeinrichtung nicht geeicht zu werden braucht, da nur das Verhältnis der beiden Werte bekannt sein muß, und daß es weiterhin nur auf die Zeitdifferenz ankommt, der Beginn also nicht interessiert. Die Meßzeit wählt man zweckmäßig so groß, daß das Verhältnis der gemessenen Galvanometerausschläge zwischen 20 und 40 liegt.

Treten in dem Thermokreis Fremdspannungen auf, so muß man die Abweichung y der Asymptote der e-Kurve von dem Skalen-Nullpunkt bestimmen. Mißt man zu den Zeiten 0, t und 2 t die Galvanometerausschläge b_1, b_2 und b_3, so erhält man diese Abweichung aus der leicht abzuleitenden Gleichung:

$$y = \frac{b_1 \cdot b_3 - b_2^2}{b_1 + b_3 - 2\,b_2}.$$

Die spezifische Wärme wird in dem gleichen Versuch bestimmt wie die Temperaturleitzahl. Durch Auswägen der Probe vor Beginn und am Ende des Versuches wird diejenige Dampfmenge bestimmt, die sich auf der Probe kondensiert und sie von der Anfangstemperatur auf die Dampftemperatur erwärmt hat. Multipliziert man dieses Gewicht mit der Verdampfungswärme, so erhält man die zugeführte Wärmemenge. Unter Berücksichtigung des Gewichtes der Probe und der erzielten Temperaturdifferenz kann auf einfache Weise die spezifische Wärme berechnet werden. Zu berücksichtigen sind der Wärmebedarf für die Aufhängevorrichtung und die Dichtedifferenz zwischen Wasserdampf und Luft.

Die Meßwerte für die Temperaturleitzahl lassen sich auf mindestens 3% reproduzieren. Die spezifische Wärme streut um etwa 1%.

L. Hänel.

Leim, Klebmittel. A. I. Robinson und T. F. West[1]) haben festgestellt, daß die Bestimmung des Säuregrades des Canadabalsams nur in alkoholischen Lösungen zu richtigen Ergebnissen führt. In benzolischen Lösungen werden zu niedrige Werte erhalten.

L. Ja. Ginsburg[2]) hat eine Schnellmethode zur Bestimmung der Viscosität von „Ago"-Leim mittels des Viscosimeters von Hutchinson ausgearbeitet. Die erhaltenen Werte werden unter Berücksichtigung der Temperatur auf Grund von Blindversuchen auf die in üblicher Weise nach der Kugelfallmethode bestimmten umgerechnet. Zwei Diagramme sollen die schnelle Umrechnung in entsprechende Werte nach der Kugelfallmethode für beliebige Temperaturen erleichtern.

Untersuchungen der aktiven Alkalität und Alkaliabsorption in Leimlösungen aus Ricinus- und Sojakleber haben A. Passynski und T. Gatowskaja[3]) angestellt. Es wurde der p_H-Wert von Leimlösungen aus Ricinus- und Sojakleber mit einem Zusatz an Natriumhydroxyd von 1, 2, 4, 6, 8 und 10% des Klebergewichtes bei Zimmertemperatur und bei 80° gemessen. Dabei wurde gefunden, daß 97—99% Alkali, also das 3—4fache der Absorptionssättigung an Alkali, aufgenommen wurden, was auf chemische Reaktionen bei gleichzeitigem Zerfall des Eiweißes zurückzuführen ist. Mit zunehmender Alkalikonzentration und steigender Temperatur nimmt der Eiweißabbau zu. Die Messungen wurden mittels einer Glaselektrode durchgeführt, die bei hoch-

[1]) Quart. Journ. Pharmac. Pharmacol. **11**, 709 (1938); durch Chem. Zentrbl. **111**, I, 1575 (1940). — [2]) Leder- u. Schuhwarenind. (russ.) **18**, Nr. 2, 34 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 3368 (1939). — [3]) Journ. Chim. appl. (russ.) **12**, 1080 (1939); durch Chem. Zentrbl. **111**, I, 494 (1940).

viscosen Lösungen nur ungenaue Analysenwerte ergibt. Da bei diesem Verfahren überdies nur der geringe, nichtabsorbierte Alkalianteil erfaßt wurde, wird vorgeschlagen, zur Charakterisierung von Leimlösungen nicht deren p_H-Wert, sondern eine andere Eigenschaft wie z. B. die Leimfähigkeit oder die Viscosität zu wählen.

G. Zeidler und H. Schuster[1]) haben einige Versuchsreihen ausgeführt, um zu einfachen Prüfmethoden für Glaserkitte und deren Rohstoffe zu gelangen. Die zu untersuchenden Versuchskitte werden dadurch hergestellt, daß man Füllkörper und Bindemittel unter Zuhilfenahme eines Spachtelmessers roh zusammenknetet und dann die Masse auf eine Glasplatte von 9 × 12 *cm* in 2 *cm* dicker Schicht aufträgt. Mit dem Spachtelmesser wird die Schicht nunmehr auf einer Schmalseite der Glasplatte zusammengeschabt. Das dabei entstehende wurstförmige Gebilde wird wieder ausgestrichen und nach einer Längsseite zusammengeschabt. Nach sechsmaligem Wiederholen dieses Vorganges ist der Kitt meistens so weit durchgeknetet, daß er für die Prüfungen auf spez. Gewicht, Ausgiebigkeit, Zähigkeit, Duktilität und Klebefähigkeit, Trocknung, Formbeständigkeit sowie Witterungsbeständigkeit verwendet werden kann.

Das spez. Gewicht von Ölkitten bestimmt man auf einfache Weise dadurch, daß man handelsübliche Kunststoffschachteln mit einem Inhalt von 60—65 *ccm*, mit Wasser gefüllt und anschließend sorgfältig blasenfrei mit dem Ölkitt gefüllt, wägt. Das spez. Gewicht des Kittes ergibt sich in bekannter Weise aus der Gewichtsdifferenz der mit Kitt gefüllten und der leeren Schachtel durch das Wassergewicht. Die Abweichungen betragen bei sorgfältiger Ausführung nicht mehr als 0,02 *g*.

Die Ausgiebigkeit (A) von Glaserkitten wird im Gegensatz zu derjenigen von Farben und Lacken durch den reziproken Wert des spez. Gewichtes (S) dargestellt. Als Bezugszahl wird ein mittleres spez. Gewicht von 2,17 angenommen. Aus der Beziehung $A = \frac{2{,}17}{S}$ ergibt sich also, um wievielmal mehr oder wievielmal weniger ausgiebig der beurteilte Kitt gegenüber einem durchschnittlichen handelsüblichen Kitt ist.

Zur Bestimmung der Zähigkeit legt man eine Stahlkugel von 36 *mm* Durchmesser auf die Oberfläche der von der zur Bestimmung des spez. Gewichtes verwendeten Büchsenfüllung und hebt die Kugel nach 5 Sek. vorsichtig wieder ab. Man entfernt von ihr anhaftende Kittreste und bestimmt den Durchmesser desjenigen Kreises, der sich auf der Kugel durch Spuren des durch Oberflächenkräfte adsorbierten Bindemittels deutlich abhebt. Die Eindringtiefe der Kugel gibt direkt die Zähigkeit des Ölkittes an.

Unter Klebefähigkeit eines Glaserkittes versteht man nicht seine Adhäsion auf seiner Unterlage, sondern sein Verhalten im Zustand der Verarbeitung. Zur Feststellung der Klebefähigkeit werden zwei Objektträger von 1,3 *mm* Dicke mit Kollodiumlösung im Abstand von 3 *cm*

[1]) Farben-Ztg. **44**, 549 u. 577 (1939).

parallel zueinander auf eine Glasplatte geklebt. Die entstehende 3 *cm* breite Rille wird dann mit Ölkitt ausgefüllt und der Überschuß mit einem Faden abgeschnitten. Die so vorbereitete Glasplatte dreht man nun so, daß die mit Kitt ausgefüllte Rille nach unten zu liegen kommt, und drückt eine Stahlkugel von 19 *mm* Durchmesser bis zu dem Glasuntergrund in den Kitt ein. Die zwischen dem Loslassen der Kugel und dem Abfallen der Kugel verstreichende Zeit gilt als Maß der Klebefähigkeit. Zur Beurteilung handelsüblicher Kitte werden 5 Stufen der Klebefähigkeit angegeben und zwar:

Klebefähigkeit 1	2—5 Sek.
Klebefähigkeit 2	6—10 Sek.
Klebefähigkeit 3	11—20 Sek.
Klebefähigkeit 4	21—60 Sek.
Klebefähigkeit 5	über 60 Sek.

Die Duktilität wird in einem Arbeitsgang mit der Klebefähigkeit festgestellt. Bei der Bestimmung der Klebefähigkeit entsteht beim Abreißen der Kugel aus dem Kittfalz definierter Dicke durch die Adhäsionskraft des Kittes am Metall ein stalaktitenartiges Gebilde. Je nach der Duktilität der Kitte haben diese Gebilde verschiedene Größe und verschiedenes Aussehen. Für jede Bestimmung der Duktilität werden mindestens vier Einzelbestimmungen ausgeführt und das Fabrikat nach folgender Skala beurteilt:

Kugel reißt nicht von selbst ab, stumpfer Kegel	Duktilität 1,
Kugel reißt nicht von selbst ab, spitzer Kegel	Duktilität 2,
Kugel reißt von selbst ab, Kegel unter 4 *mm*	Duktilität 3,
Kugel reißt von selbst ab, Kegel über 4 *mm*	Duktilität 4.

Zur Prüfung der Wetterbeständigkeit werden die Ölkitte einem Bewitterungsversuch unterworfen, indem mit einer Rostschutzfarbe überzogene Winkeleisen mit Kitt versehen werden.

Bei der Ausführung des Bewitterungsversuches ist besonders auf die Wirkung starken Temperaturwechsels zu achten. Wenig formbeständige Kitte beginnen nach kurzer Zeit aus dem Kittfalz herauszufließen. Bei dieser Prüfung wird bezüglich der Formbeständigkeit eine etwas stärkere Beanspruchung erzielt als bei der praktischen Verarbeitung der betreffenden Kitte.

An handelsüblichen Glaserkitten erzielte Resultate, die mittels der beschriebenen Methoden gewonnen wurden, zeigen, daß es nicht angängig ist, die Güte eines Kittes allein nach einer Eigenschaft zu beurteilen. Es müssen stets mehrere, nach Möglichkeit alle genannten Prüfungen durchgeführt werden.

F. Seelich (Köln-Buchhorst) nimmt in einer Zuschrift an G. Zeidler und H. Hesse zu den oben genannten Prüfmethoden Stellung. Es wird festgestellt, daß es nicht ohne weiteres möglich ist, die Prüfung auch auf Dachkitt auszudehnen, und daß nur aus den Ergebnissen der Prüfung auf Wetterbeständigkeit der Trocknung, des spezifischen Gewichtes und der Ausgiebigkeit Folgerungen gezogen werden können, die

als Grundlagen für die Bewertung von Glaserkitten dienen können. Die Zähigkeit, Klebefähigkeit und Duktilität geben nicht ohne weiteres ein Kriterium für die Güte eines Kittes. Diese drei Eigenschaften sind weitgehend abhängig von der Art der Verarbeitung, von der Zeit der Lagerung und von der Temperatur. Eine Nachprüfung der Wetterbeständigkeitsprobe zeigte, daß sich Kitte im Winkeleisen anders verhielten als im Winkeleisen mit Glas, da bei dieser den Verhältnissen der Praxis entsprechenden Anordnung ganz andere Spannungsverhältnisse herrschen. Um Fehlschläge zu vermeiden, wird vorgeschlagen, die Versuchsanordnung im beschriebenen Sinn zu ändern. Da für die Brauchbarkeit und Güte eines neuen Kittes die Haltbarkeit ausschlaggebend ist, wird eine genügend lange Bewitterung gefordert. Die Zweckmäßigkeit der Herstellung von Kittproben nach den beschriebenen Verfahren wird bezweifelt.

In ihrer Stellungnahme zu diesen Einwendungen betonen G. Zeidler und H. Hesse[1]), daß die primitive Knetmethode recht brauchbare Ergebnisse liefert und daß auch auf Grund dieser Knetmethode hergestellte Kitte sich später bei maschineller Anknetung in der Praxis ohne wesentliche Änderungen bewährt haben. Wenn auch die Arbeitsmethoden bei der Herstellung die Eigenschaften des Endproduktes wesentlich mitbestimmen, so hat dies doch nichts mit den Prüfmethoden zu tun.

L. Hänel.

Photographie. Zur Messung des p_H-Wertes von Fixierbädern schlägt C. Emmermann[2]) die Verwendung der Antimonelektrode vor. Bei den meist gebräuchlichen sauren Fixierbädern, die außer Natriumthiosulfat nur ein Bisulfit enthalten, erübrigt sich im allgemeinen eine Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration. Der p_H-Wert eines solchen Bades, das im Liter etwa 250 *g* Natriumthiosulfat und 25 *g* Kaliummetabisulfit enthält, liegt im frischen Zustand bei 6. Durch verschleppten Entwickler steigt der p_H-Wert an. Das Nachsäuern eines noch nicht erschöpften und nicht zu sehr an Silbersalzen angereicherten Bades kann unbedenklich durch Zugabe von Bisulfit ohne p_H-Kontrolle erfolgen. Saure Härtefixierbäder, die neben Natriumthiosulfat Kaliumalaun, Natriumsulfit und Essigsäure enthalten, bedürfen einer Kontrolle des p_H-Wertes, da nicht nur die Haltbarkeit, sondern auch das Gerbungsvermögen eines sauren Härtefixierbades von seinem p_H-Wert abhängt. Zu saure Reaktion bedingt Schwefelausscheidung, die auch innerhalb des Schichtträgers erfolgen kann, und Herabsetzung des Gerbungsvermögens. Ein zu hoher p_H-Wert kann zur Ausscheidung von Hydroxyden und Sulfiten, vor allem aber zur Überhärtung der Gelatine und damit zur Ablösung der Emulsionsschicht vom Schichtträger führen.

Für die Fixierbäderkontrolle werden p_H-Werte mit einer Genauigkeit von $\pm 0{,}05$ gefordert, die bei Anwendung von Indikatoren nicht zu erhalten sind. Auch mit der Chinhydronelektrode kommt man nicht zum Ziel, da das Chinon durch saure Sulfite schnell zu Hydrochinon redu-

[1]) Farben-Ztg. **44**, 1137 (1939). — [2]) Photogr. Ind. **37**, 1115 (1939).

ziert wird. Die Platin-Wasserstoffelektrode nimmt das Reduktionspotential der schwefligen Säure an und kann deshalb ebenfalls nicht zur p_H-Messung saurer Fixierbäder dienen. Einwandfreie Ergebnisse liefert die Glaselektrode, die jedoch durch die billigere und unempfindlichere Antimonelektrode ersetzt werden kann. Die Antimonelektrode wird aus einem gegossenen und abgedrehten Antimonstab von 7 *mm* Durchmesser angefertigt. Man kittet ihn so in ein Glasrohr ein, daß das herausstehende Stabende 12 *mm* lang ist. Zur Messung taucht man den Antimonstab ganz in die zu untersuchende Lösung ein. Als Bezugselektrode dient die gesättigte Kalomelelektrode, und zwar als Tauchelektrode mit porösem Tonstift. Frisch mit heißem Wasser angesetzte Lösungen müssen mit Luft gesättigt werden. Die etwa 10 Min. lang eingeleitete Luft wird durch Waschen mit Natronlauge von Kohlensäure befreit. Zur einwandfreien Reproduzierbarkeit der Potentialeinstellung ist der Antimonstab vor jedem Gebrauch leicht abzuschmirgeln. Da das Potential der Antimonelektrode sich mit der Zeit ändert, soll die Potentialablesung nach 2 Min. vorgenommen werden. Zur Eichung der Elektrode genügen zwei Pufferlösungen mit p_H-Werten von 4,6 und 6,6. Zur Korrektur der Potentiale der Antimonelektrode auf eine Normaltemperatur von 18° werden die von J. J. Shukow und G. P. Awsejewitsch[1]) gemachten Angaben verwendet. Jede Messung des p_H-Wertes von sauren Fixierbädern soll zweimal ausgeführt werden. Eine Nacheichung ist innerhalb langer Zeit nicht nötig.

Zur chemischen Kontrolle des Entwicklungsprozesses modifizieren W. Je. Bylinin und A. O. Ssimantschuk[2]) das Verfahren von E. Lehmann und E. Tausch[3]). Nach diesem Verfahren erreicht die Metolbestimmung eine Genauigkeit von 2%; bei Bestimmung der Pottasche beträgt der Fehler 4%, bei Bestimmung von Sulfit und Bromsalz 1%. Während der Arbeit der Entwicklungsmaschine sind Veränderungen des Entwicklers durch Konzentrationsänderungen des Kaliumbromids, des Metols, der Pottasche und des Sulfits möglich. Die Anfangskonzentration des Kaliumbromids und das Gleichgewicht müssen durch Zugaben ohne Kaliumbromid erhalten bleiben. Die auftretenden Verluste an Metol, Pottasche und Sulfit müssen ersetzt werden. Die Verluste an Sulfit sind im allgemeinen nicht groß genug, um die photographischen Eigenschaften des Entwicklers wesentlich zu beeinflussen. Für Metol beträgt im Mittel die Zugabe 13 *g* und für Pottasche 11 *g* je Liter bei einer Arbeitsdauer von 46 Tagen. Der regenerierte Entwickler wird nach 25 Tagen wegen zu starker Verfärbung abgelassen. Da die Änderung der Metolkonzentration derjenigen des Alkalis parallel läuft, genügt eine tägliche Bestimmung der Alkalität. Eine vollständige Entwickleranalyse wird nur in Abständen von 10 Tagen durchgeführt. Konzentrationsschwankungen des Metols und der Pottasche bis zu 10% sind praktisch ohne Einfluß auf die sensitometrische Charakteristik.

Mit der gleichen Aufgabe, der analytischen Bestimmung

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **90**, 440 (1932). — [2]) Kinophotochem. Ind. (russ.) **5**, 34 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 1621 (1939). — [3]) Photogr. Korresp. **71**, 17 u. 35 (1935).

von Hydrochinon, Metol und Bromid in photographischen Entwicklern, beschäftigt sich H. L. Baumbach[1]). Nach dem bereits erwähnten Verfahren von E. Lehmann und E. Tausch wird der Gehalt von Entwicklerlösungen an Metol und Hydrochinon durch Extraktion mit Äther oder Essigester bei verschiedenen p_H-Werten ermittelt. Für die Bedürfnisse der Betriebskontrolle ist die bei diesem Verfahren notwendige lange Extraktionsdauer von Nachteil und soll deshalb vermieden werden. Versuche dazu ergaben, daß das Verteilungsverhältnis von Hydrochinon in rein wäßrigen Lösungen von der Konzentration des Hydrochinons unabhängig ist. Ein Sulfitgehalt in der Lösung übt dagegen eine aussalzende Wirkung aus. Die Prüfung anderer leicht löslicher Salze in dieser Hinsicht ergab, daß nach Sättigung von Hydrochinon- oder Metollösungen mit Natriumthiosulfat bei einmaligem Ausschütteln mit Äther 95% der Entwicklersubstanz in die ätherische Lösung gegangen sind. Nach der zweiten Extraktion ist die Trennung praktisch quantitativ. Die Prüfung der Verteilungskoeffizienten von Metol und Hydrochinon zwischen Wasser und Äther in Abhängigkeit vom p_H-Wert ergab, daß bis zum p_H-Wert 8,5 das Verhältnis bei Hydrochinon konstant bleibt und daß es sich bei höheren Werten zugunsten des Wassers ändert. Für Metol liegt ein Maximum beim p_H-Wert 0,5. Sowohl bei höheren als auch bei niedrigeren p_H-Werten ist die Verteilung zugunsten des Wassers verschoben.

Die beiden Entwicklersubstanzen werden am besten titrimetrisch mit Jod bestimmt. Eine Polymerisation der bei der Titration entstehenden Oxydationsprodukte kann gänzlich verhindert werden, wenn man in genügend verdünnten Lösungen und bei Gegenwart von sekundärem Natriumphosphat als Puffer arbeitet.

Zur Ermittlung des Bromidgehaltes in einem Entwickler kann die Methode nach Volhard dienen, nachdem man die Entwicklerlösung mit Wasserstoffperoxyd oxydiert hat.

Von den beschriebenen Beobachtungen ausgehend wurde zur Bestimmung von Metol, Hydrochinon und Bromid ein Analysenverfahren entwickelt, zu dessen Durchführung nur 45 Min. notwendig sind. Man versetzt 25 *ccm* der zu untersuchenden Entwicklerlösung mit 0,5 *ccm* einer 0,04%igen Thymolblaulösung und setzt anschließend so lange tropfenweise konz. Salzsäure zu, bis die Lösung eine lachsrote Farbe angenommen hat. Nachdem man den angefärbten Entwickler mit krystallisiertem Natriumthiosulfat gesättigt hat, schüttelt man zweimal mit je 50 *ccm* Äther aus. Der nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibende Rückstand wird in 600 *ccm* Wasser gelöst, mit 20 *ccm* einer 10%igen Lösung von sekundärem Natriumphosphat versetzt; der Gehalt der Entwicklerprobe an Hydrochinon wird mittels Jodtitration ermittelt. Zur Bestimmung des Metols versetzt man weitere 25 *ccm* der Entwicklerlösung mit 0,5 *ccm* Thymolblaulösung und konz. Salzsäure bis zur Gelbfärbung und verfährt weiter wie bei der Bestimmung des Hydrochinons,

[1]) Journ. Soc. Motion Picture Engr. **33**, 517 (1939); durch Chem. Zentrbl. **111**, I, 1616 (1940).

nur wird die Ammoniumphosphatlösung anfänglich in kleinen Anteilen zugegeben. Der Gehalt eines Entwicklers an Bromid wird bestimmt, indem man zu 25 *ccm* der Lösung 5 *ccm*, bei stark sulfithaltigen Lösungen 10 *ccm* Perhydrol zusetzt und einige Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit 100 *ccm* Wasser und entfärbt die Lösung durch tropfenweise Zugabe von Salpetersäure. Anschließend wird nach Volhard titriert.

Eine Methodik zur Bestimmung des Weichmachergehaltes in der Sicherheitsunterlage von Kinofilm wurde von I. Goldmann, Je. Dubinskaja und N. Maximowa[1]) ausgearbeitet. 1 *g* der feingeschnittenen Filmunterlage wird mit 50 *ccm* 96%igem Alkohol übergossen. Nach 6stündigem Stehen gießt man das Lösungsmittel ab und erneuert den Alkohol. Nach Stehen über Nacht gießt man den Alkohol erneut ab und läßt dann mit einem dritten Anteil von 50 *ccm* Alkohol weitere 4—5 Stdn. stehen. Die Filmschnitzel werden 4 Stdn. bei 95° getrocknet. Die Differenz der Gewichte vor und nach der Digestion entspricht dem Gehalt der Filmunterlage an Weichmacher.

Bei einem weiteren Verfahren, das auch zur Untersuchung von Sicherheitsfilmen mit einem Gehalt an Nitrocellulose geeignet ist, wird 1 *g* des Materials fein geschnitzelt und im Soxhletapparat mit 96%igem Alkohol extrahiert. Nach 6maligem Durchlaufen des Lösungsmittels durch die Hülse ist die Extraktion beendet. Die Filmschnitzel werden wiederum bei 95° 4 Stdn. getrocknet und zurückgewogen. L. Hänel.

Kautschuk. E. T. Lessig[2]) beschreibt ausführlich eine in den Laboratorien der Goodrich Company Acron (Ohio) entwickelte, mechanische Vorrichtung, die Goodrich Flexometer genannt wird und für Untersuchungen der Wärmeentwicklung und der Ermüdungserscheinungen sowohl in Gummimischungen als auch in gummierten Geweben dient. Der neue Hysteresis-Test hat sich auch anderen Orts schon vielfach bewährt.

Über die Kautschukbestimmung im Schuhkarton haben D. G. Berenstein und A. P. Barssukowa[3]) Untersuchungen angestellt. Als Untersuchungsmaterialien dienten Cellulosebrandsohlen, künstliche Brandsohlenvacheleder und „Prima"-Karton. Die Proben werden 8 Stdn. im Soxhletapparat mit angesäuertem Aceton extrahiert. Anschließend werden die Proben aus Cellulosebrandsohlen mehrere Stunden mit Schweizers Reagens stehen gelassen, während künstliche Brandsohlenvacheleder und „Prima"-Karton mit 15 bzw. 10%iger Kalilauge bei Siedehitze behandelt werden. Aus dem Gewicht der getrockneten, ungelösten Rückstände und deren Aschegehalten wird der Kautschukgehalt der Materialien errechnet. L. Hänel.

---

[1]) Kinophotochem. Ind. (russ.) **5**, 47 (1939); durch Chem. Zentrbl. **112**, I, 859 (1941). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 582 (1937). — [3]) Leder- u. Schuhwarenind. (russ.) **18**, Nr. 12, 39 (1939); durch Chem. Zentrbl. **112**. I, 133 (1941).

Düngemittel. Zur mikrobiologischen Bewertung der Düngemittel verwendet A. P. Krjutschkowa[1]) die früher[2]) beschriebene Methode der Bodenplatten mit Azotobakter. Die mikrobiologische Methode kann zur Lösung folgender Fragen verwertet werden: Grenzwert der Mahlfeinheit für die Steigerung der Assimilierbarkeit; Einfluß der Beimengungen auf die Pflanzen; Einfluß der Verarbeitungsweise der Phosphorite oder Apatite auf die Assimilierbarkeit der Phosphorsäure. Im Gegensatz zur chemischen Analyse ergibt Azotobakter eine vollständigere Bewertung des Phosphates, basierend auf der Gesamtwirkung von P_2O_5, SiO_2, CaO. Versuche mit höheren Pflanzen bestätigen die Ergebnisse.

Über die potentiometrische Titration von Superphosphatlösungen als Schnellmethode zur Bestimmung des Phosphatgehaltes berichtet J. T. E. Barclay[3]). Der Phosphatbestimmung liegen folgende Gleichungen zugrunde: $Ca(OH)_2 + 2H_3PO_4 = CaH_4(PO_4)_2 + 2H_2O$ mit einem Potentialsprung beim p_H-Wert 4,5 und

$$2\,Ca(OH)_2 + CaH_4(PO_4)_2 = Ca_3(PO_4)_2 + 4\,H_2O$$

mit einem Potentialsprung beim p_H-Wert 9,25. Die Phosphatprobe löst man in Salzsäure, neutralisiert den Überschuß an Salzsäure mit Natronlauge und titriert mit $Ca(OH)_2$-Lösung unter Anwendung einer Glaselektrode. Methylorange und Phenolphthalein, als Vorindikatoren zur Lösung gegeben, verfärben sich kurz vor Erreichen der Endpunkte und erlauben so eine schnelle Titration, die in einer Lösung von 350—400 *ccm* bei 20° C durchgeführt wird. Ammoniumfreie, wasserlösliche Phosphatlösungen können direkt titriert werden. Sind Ammoniumverbindungen zugegen, so muß durch Zugabe von Natronlauge und Erhitzen das Ammoniak zunächst ausgetrieben werden.

Zur Methodik der Stallmistuntersuchung berichtet U. Springer[4]). Die durchgeführten Versuche zeigen, daß eine Beurteilung des Stalldüngers mit colorimetrischen Methoden allein nicht angängig ist, sondern daß man unbedingt quantitative Verfahren, wie die Acetylbromidmethode, gegebenenfalls in Verbindung mit der Stoffgruppenanalyse, heranzuziehen hat.

Die Verwendung von Silicaschalen bei der offiziellen Methode der Bestimmung von Kali in Düngemitteln haben H. R. Allen und L. Gault[5]) erörtert. Vergleichende Versuche ergaben, daß Silicaschalen an Stelle von Platinschalen Verwendung finden können, wenn auch die erhaltenen K_2O-Werte etwas höher ausfallen. Die Haltbarkeit der Schalen ist genügend.

Den Einfluß der Entfernung wasserlöslicher Verbindungen vor Bestimmung der nichtcitratlöslichen Phosphorsäure in Düngemitteln besprechen K. D. Jacob und T. H. Tremearne[6]). Mit

[1]) Microbiol. (russ.) **6**, 308 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2888 (1937). — [2]) Microbiol. (russ.) **5**, 167 (1936). — [3]) Austral. chem. Inst. Journ. Proceed. **5**, 347 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 230 (1939). — [4]) Bodenkunde u. Pflanzenernährung **12**, 84 (1939). — [5]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **20**, 101 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 842 (1937). — [6]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **20**, 277 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2059 (1937).

wenigen Ausnahmen wurden bei den vorher ausgewaschenen Proben geringere Gehalte an nichtcitratlöslicher Phosphorsäure gefunden. Eine Veränderung der Probemengen zwischen 0,5 *g* und 2,0 *g* hatte auf diese Veränderungen keine gleichmäßige Wirkung. Bei Superphosphat und Doppelsuperphosphat macht es wenig Unterschied, ob die Proben vor dem Behandeln mit Citrat mit 75 oder mit 225 *ccm* Wasser ausgewaschen wurden. Dagegen scheint ein gründliches Waschen der Probe, wie es die Methodenvorschrift verlangt, wichtig zu sein bei ammonisiertem Superphosphat, mit Kalk versetztem Superphosphat und feucht gemischten Grundmischungen.

K. Fresenius.

Pflanzenanalyse. Zur Bestimmung des Schwefels in Pflanzen liefern R. Balks und O. Wehrmann[1]) einen Beitrag. Sie geben folgende Vorschrift: 1—3 *g* der Pflanzensubstanz erwärmt man in einem Erlenmeyerkolben von 300 *ccm* Inhalt mit 3—5 *ccm* 10%iger Natronlauge auf dem Wasserbad, läßt abkühlen und gibt langsam und vorsichtig etwa 1 *ccm* Perhydrol hinzu. Die Aufschlämmung neigt zum Schäumen; wenn das Schäumen nachgelassen hat, stellt man den Kolben in den Trockenschrank und läßt den Inhalt eintrocknen. Man gibt dann zur eingetrockneten Substanz 15 *ccm* rauchende Salpetersäure und 10 *ccm* 70%ige Überchlorsäure, verschließt, wie beim Kjeldahlaufschluß üblich, den Kolben mit einer Glasbirne und erwärmt langsam auf dem Wasserbad oder über einer kleinen Flamme bis zur Lösung der organischen Substanz, steigert dann die Temperatur und hält die Flüssigkeit in leichtem Sieden. Bei etwa 160—170° C tritt bei Vorhandensein von viel organischer Substanz eine lebhafte Reaktion ein, die eine Dunkelfärbung der Lösung und häufig die Abscheidung eines schwarzbraunen Körpers veranlaßt. Durch Zugabe von weiteren geringen Mengen von Salpetersäure gelingt es, das ausgeschiedene Produkt gleichfalls zu oxydieren. Ist diese Reaktion beendet, so steigert man die Temperatur unbedenklich bis zum konstanten Sieden der Überchlorsäure, wobei sich weiße Nebel bilden. Die Behandlung ist gefahrlos unter der Voraussetzung, daß man nach dem Verkochen der Salpetersäure keine größeren Mengen organischer Substanz mehr vorfindet. Man führt dann den erhaltenen Kolbenrückstand zur Kieselsäureabscheidung in eine Platinschale über, setzt etwas Natriumfluorid zu und dampft auf dem Wasserbad so weit wie möglich ein, erhitzt die Schale über einem Mikrobrenner oder auf einem Sandbad, bis der Schaleninhalt durch Salzausscheidung nahezu fest wird. Nun verdünnt man mit Wasser, filtriert und fällt wie üblich mit Bariumchlorid. Die Verfasser machen zum Schluß darauf aufmerksam, daß besonders Pflanzen, die flüchtige schwefelhaltige Substanzen enthalten wie z. B. Senföl (in Zwiebeln und Meerrettich), einer besonderen Vorsicht bei der Vortrocknung zur Analyse bedürfen, da unter Umständen beträchtliche Differenzen zu beobachten sind.

Zur Bestimmung der Rohfaser gibt K. Naumann[2]) eine ergänzende Vorschrift der Methode von W. Lepper[3]). *Apparate:* a) Dreifuß

[1]) Bodenkunde und Pflanzenernährung **6**, 48 (1937). — [2]) Landw. Vers.-St. **129**, 171 (1938). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **101**, 456 (1935).

mit gewöhnlichem Drahtnetz überzogen. b) Ein $^3/_4$ *l*-Durax-Einmachglas mit durchbohrtem Deckel und Gummiring (Katalog Schott u. Gen. Jena 5700 S. 125 Gi 628). c) Kurzer Kugelkühler, der mittels eines durchbohrten Gummistopfens in den Deckel von b eingesetzt wird. d) Asbest für Goochtiegel (E. Merck), von feinsten Teilchen durch Abschlämmen befreit; gebrauchter Asbest wird gesammelt und wieder verwendet. e) Saugflasche mit aufgesetztem Trichter von 12 *cm* Durchmesser. f) Drahtsieb für Rohfaserbestimmung (hergestellt von der Firma Wagner u. Münz, München). g) Durchlöcherte Porzellanplatte von 8 *cm* Durchmesser (zu beziehen von der Firma Gerhard, Bonn). — *Chemikalien:* a) 5%ige Schwefelsäure; b) 5%ige Kalilauge; c) Aceton bzw. Aceton mit Zusatz von $^1/_4$ Volumen Äther; d) Paraffinöl. — *Ausführung:* Zu genau 3 *g* der möglichst durch das 1 *mm*-Sieb getriebenen Substanz und 2 *g* Asbest gibt man in dem Duraxglas 30 *ccm* 5%ige Schwefelsäure und 150 *ccm* Wasser, schließt mittels Gummirings und Glasdeckels an den Rückflußkühler an und erhitzt den Inhalt $^1/_2$ Stde. lang zum Sieden. Der Dreifuß muß dabei so hoch sein, daß die nichtleuchtende Flamme etwa 6 *cm* lang sein kann, und man richtet die Flammengröße so ein, daß die Flüssigkeit gerade in lebhaftem Sieden gehalten wird. Sollte die Substanz an der Glaswandung in die Höhe steigen, so schwenkt man das zu diesem Zweck nur lose eingespannte Glas, ohne es vom Kühler abzunehmen, von Zeit zu Zeit vorsichtig um. Ein Schäumen läßt sich durch Zusatz einiger Tropfen Paraffinöl beseitigen. Nach beendeter Kochdauer schreckt man die Flüssigkeit mit etwas kaltem Wasser ab, filtriert sofort durch das inzwischen mit 2 *g* Asbest und Drahtsieb im Trichter hergestellte Filter, wäscht mit etwa $^3/_4$ *l* kochend heißem Wasser aus und saugt scharf ab. Man legt nun in das Glas eine durchlöcherte Porzellanplatte ein, führt den Asbestkuchen, in dem sich die Substanz befindet, quantitativ ohne Verwendung von Wasser über, setzt 50 *ccm* 5%ige Kalilauge und 150 *ccm* Wasser hinzu und kocht abermals $^1/_2$ Stde. am Rückflußkühler. Da jetzt bereits 4 *g* Asbest in der Flüssigkeit sind, muß man darauf achten, daß die Substanz gut in Bewegung bleibt und sich nicht unter der Porzellanplatte festsetzt, weshalb man das Glas bisweilen um schwenkt. Gegen starkes Schäumen hilft wieder etwas Paraffinöl. Man filtriert dann wie oben, saugt das Waschwasser gut ab, wäscht noch mit reichlich Aceton oder bei Verwendung von Paraffinöl mit dem Aceton-Äther-Gemisch aus, führt den Asbestkuchen in eine Platinschale über, trocknet bei 105° C und wägt, verascht dann im Muffelofen bei 500° C $^1/_2$ Stde. lang (innerhalb dieser Zeit wendet man den Asbestkuchen einmal um) und wägt wieder. Von der Differenz der beiden Wägungen zieht man den durch Blindbestimmung ermittelten Glühverlust von 6 *g* Asbest ab (etwa 0,005 *g*) und erhält damit die aschefreie Rohfaser. Um schnell zum Ziel zu kommen, darf die alkalische Lösung nicht wesentlich abkühlen. In kalter Lauge quillt die Cellulose so, daß das Filtrieren durch Asbest nahezu unmöglich wird, besonders bei Kotproben. Bei sofortigem Filtrieren nach Beendigung des Kochens wird man einschließlich des Auswaschens in 20 Min. fertig sein. Man hat also bei Reihenanalysen höchstens vier Einwagen in 20 Min. nebeneinander zu verarbeiten, so daß bis zum

nächsten Ansatz gerade genügend Zeit bleibt, die noch heiße Flüssigkeit zu filtrieren. Es fällt hier also das fortwährende Zugeben von heißem Wasser weg, die Konzentration von Säure und Lauge bleibt konstant, der Gasverbrauch ist geringer.

Über die Verwendung von Selen in der Saatgutprüfung berichtet F. E. Eidmann[1]). Da eine verdünnte Lösung eines Selensalzes beim Einbringen in lebendes Pflanzengewebe unter Rotfärbung zu rotem, nichtmetallischem Selen reduziert wird, so benutzt der Verfasser die Reaktion zur Feststellung, ob Samen keimfähig sind. Man teilt die Samen nach Behandlung mit Selen in drei Gruppen ein. Die Körner der ersten Gruppe sind stark rot gefärbt; diese Körner sind gut keimfähig; die Körner der zweiten Gruppe sind schwach oder nur teilweise rot gefärbt; diese Körner sind in ihrer Keimfähigkeit geschwächt. Die dritte Gruppe bilden die Körner, die nicht gefärbt werden; sie sind nicht keimfähig. Die Rotfärbung der mit Selen behandelten Körner ist haltbar, so daß die untersuchten Körner als Beleg aufbewahrt werden können. K. Fresenius.

Eine neue Methode zur Bestimmung des Schwefels und ihre Anwendung auf pflanzliche und tierische Stoffe veröffentlicht H. Stotz[2]). Zur Bestimmung des Gesamtschwefels vermischt man 10 *g* der lufttrockenen, fein gepulverten Pflanzensubstanz in einem 250 *ccm*-Porzellantiegel innig mit 10 *ccm* einer 10%igen Kalilauge und gibt nach und nach, um Schäumen zu vermeiden, unter gutem Mischen eine Lösung von 10 *g* Kaliumpermanganat in Wasser zu. Dann bringt man den Tiegel auf ein Wasserbad, dampft zur Trockne ein, stellt dann auf ein Sandbad, um das letzte Wasser zu verdampfen und beim Glühen ein Spritzen zu vermeiden, und glüht dann den Tiegel völlig durch, läßt abkühlen, verreibt den Tiegelinhalt mit einem Pistill fein, glüht und verreibt nochmals, nimmt den Tiegelinhalt mit warmem destillierten Wasser auf und wäscht in ein etwa 600 *ccm* fassendes Becherglas über. Man gibt dazu etwa 1 *ccm* Perhydrol (E. Merck), um etwa vorhandene Sulfit-Ionen zu Sulfat-Ionen zu oxydieren und nicht verbrauchtes Permanganat, das sonst leicht bei der Sulfatfällung eingeschlossen wird, zu Braunstein zu reduzieren. Man füllt dann die Flüssigkeit auf etwa 600 *ccm* auf, kocht kurze Zeit und filtriert nach dem Absitzen des Braunsteins durch ein Filter, kocht den Rückstand abermals mit 600 *ccm* destillierten Wassers auf, setzt einige Tropfen konz. Salzsäure zu und filtriert. Man dampft die vereinigten Flüssigkeiten auf dem Drahtnetz ein und versetzt die stark eingedampfte Lösung mit einer genügenden Menge Salzsäure, um die gelöste Kieselsäure abzuscheiden. Ebenso behandelt man die zusammengegossenen Waschwässer; man setzt auch zu diesen einige Kubikzentimeter Salzsäure zu und kocht die Rückstände mit etwa 100 *ccm* Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure kurz auf, filtriert, wäscht Rückstände und Filter mit warmem destillierten Wasser gut aus, fällt nun das durch das Kochen mit Salzsäure gelöste Mangansalz unter Zusatz von Perhydrol durch 10%ige Natronlauge als manganige Säure aus und filtriert unter einmaligem Auswaschen ab. Man gießt dann die Filtrate

[1]) Angew. Chem. **52**, 76 (1939); vgl. auch diese Ztschrft. **124**, 464 (1942). — [2]) Bodenkunde u. Pflanzenernährung **6**, 69 (1938).

zusammen, säuert mit Salzsäure schwach an, verdünnt auf etwa 700 bis 800 *ccm*, kocht auf und fällt durch tropfenweisen Zusatz von 10 *ccm* einer 10%igen Bariumchloridlösung unter Umrühren in der Siedehitze aus, läßt über Nacht stehen und filtriert dann durch ein quantitatives Filter. Es wird gezeigt, daß der Braunsteinrückstand Sulfat-Ionen nicht oder nur in vernachlässigbar geringen Mengen einschließt. Zur Bestimmung des anorganischen Schwefels wägt man 12,5 *g* der lufttrockenen Pflanzensubstanz ein, kocht in einem 400 *ccm*-Becherglas mit 250 *ccm* einer 2,5%igen Salzsäure etwa 2 Stdn. lang unter Ergänzen des verdampfenden Wassers bis zu einer vorher angebrachten Marke, läßt abkühlen, bringt in einen 500 *ccm*-Meßkolben, fällt etwa gelöstes Eiweiß nach F. Schenck[1]) mit einer 5%igen Quecksilberchloridlösung, wozu bei pflanzlichem Material etwa 20 *ccm*, bei tierischem 50—60 *ccm* genügen, die man zur Flüssigkeit in den Kolben gibt. Man füllt zur Marke auf, schüttelt kräftig durch, läßt absitzen, filtriert unter Benutzung der Wasserstrahlpumpe durch eine Nutsche, pipettiert von der völlig klaren Lösung 400 *ccm* (also 10 *g* Substanz entsprechend) in ein 600 *ccm*-Becherglas und fällt dann wie oben in der Siedehitze. K. Fresenius.

Über Pyrethrumwertbestimmung haben M. S. Lowman und W. N. Sullivan[2]) gearbeitet. Sie berichten über vergleichende Wertbestimmungen von Pyrethrumblüten auf Grund der analytischen Pyrethrinbestimmung und des praktischen Insektenversuches. Erstere erfolgte nach der Methode von H. A. Seil[3]), letzterer wurde mit einer alkoholischen Extraktlösung ausgeführt. Die Resultate sind in Tabellen mitgeteilt.
K. Fresenius.

Preisausschreiben. Der Termin zur Bewerbung um den von dem Physikalischen Verein in Frankfurt a. M.[4]) ausgeschriebenen Preis für Arbeiten über die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft, insbesondere an Spurenstoffen, jedoch unter möglichstem Ausschluß industrieller Verunreinigungen, ist auf den 1. Juli 1945 verlegt worden, so daß Arbeiten noch bis zu diesem Tage dem Sekretariat des Physikalischen Vereins in Frankfurt a. M., Robert-Mayer-Straße 2, eingereicht werden können. Der Preis beträgt RM 3000.—. R. Fresenius.

---

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **34**, 126 (1895); siehe Hoppe-Seyler-Thierfelder, Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse, 9. Aufl., S. 785 (1924). — [2]) Soap **14**, 89 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 4107 (1939). — [3]) Soap **10**, 89 (1934); vgl. diese Ztschrft. **108**, 144 (1937). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **126**, 48 (1943).

Namen- und Sachverzeichnis

zum 127. Band.

(6 Hefte.)

Namenverzeichnis.

([Or] bedeutet Originalabhandlung, [L] Literaturbesprechung.)

Abarinowa, N. K. siehe Goldenstein, Je. Ja.

Abderhalden, E., Physiologisches Praktikum. Teil I: Physiologisch-chemisches Praktikum. 6. Aufl. [L].

Agnew, W. J. Chrombestimmung im Stahl mittels Diphenylcarbazids 44.

Alber, H. K. Klammer für Capillaren 198.

Albrecht, W. H. Laboratoriumsumlaufpumpe 200.

Alexander, J. W. und Mc Elvain, S. M. Abtrennung und Identifizierung von Aminen mit Nitrophthalsäureanhydrid 47.

Allen, H. R. und Gault, L. Verwendung von Silicaschalen bei der offiziellen Methode der Kalibestimmung in Düngemitteln 236.

Alter, Ch. M. und Thomas, D. S. Oberflächenaktive Körper, Verwendung in der Analyse 145.

Aluise, V. A. Wägeröhrchen für flüchtige Flüssigkeiten zur Halbmikrobestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff nach Dumas 211.

Amat, M. siehe Duclaux, H.

Andersen, B. Titrimetrische Bestimmung von Pepsin 49.

Anderson, P. A. Gefäß mit Absorptionskohle für Öldämpfe 201.

Anderson, R. P. Anwendung des Pyrogallols in der Gasanalyse 182.

Anton, H. und Riecke, F. Bestimmung und Beurteilung der Wärmedurchgangszahl von Kleiderstoffen 226.

y Arnal, T. G. siehe unter Gaspar y Arnal, T.

Asbeck, W. K. siehe Wachholtz, F.

Atchison, G. und Holland, D. O. Automatischer Schwefelwasserstoffentwickler 201.

Awirom, S. und Tatarinowa, A. Bestimmung des Fettgehaltes von Seidenfasern 155.

Awsejewitsch, G. P. siehe Shukow, J. J.

Bachman, G. B. siehe Hall, H. J.

Bailey, C. H. Methode zur Messung des Gärvermögens und der Gasverluste im Teig 63.

Bak, B. W. und Gerschanok, I. M. Bestimmung der korrosionsschützenden Eigenschaften von Farb- und Lacküberzügen 71.

Balks, R. und Wehrmann, O. Bestimmung des Schwefels in Pflanzen 237.

Barclay, J. T. E. Schnellmethode zur Bestimmung des Phosphatgehaltes von Superphosphatlösungen 236.

Barker, S. G. Fäulnisschutz von Textilien 225.

Barrett, E. P. und Holbrook, W. F. Tiegel aus geschmolzener Magnesia 198.

Barssukowa, A. P. siehe Berenstein, D. G.

Baumann, C. und Großfeld, J. Bestimmung der Stärke 64.

Baumbach, H. L. Bestimmung von Hydrochinon, Metol und Bromid in photographischen Entwicklern 234.

Beamish, F. E. siehe Rogers, W. J.

Beazley, Ch. W. Anwendung der Trautzschen Mikro-Dumas-Methode auf die Pregl-Apparatur 212.

Becker, H. C., Milner, R. T. und Nagel, R. H. Bestimmung des Nichtproteinstickstoffs in Sojaschrot 56.

Beerwald, A. Über eine spektralanalytische Bestimmung des Calciums im Magnesium 1 [Or].

Bellmann, A. siehe Kühne, H.

Berenstein, D. G. und Barssukowa, A. P. Kautschukbestimmung im Schuhkarton 235.

Berliner, E. Winke für die Mehluntersuchung 57. – Schleimgehalt der Roggensorten und Roggenmehle 58.

Berliner, E. und Rüter, R. Schwankungen des Gehaltes an Roggenschleim bei den verschiedenen Roggensorten und Roggenmehlen 58.

Bingham-Murray. Vicosimeter 74
Blabolil, M. siehe Krepelka, V.
Blair, J. S. Rauchrohr für Mikro-Kjeldahl-Bestimmungen 198.
Blaschczyk, G. siehe Houdremont, Ed.
Böttcher, B. und Lüttringhaus, A. Über Trithionen 17.
Bognár, G. Fettbestimmung in Milch und Käse 220.
Boidin, A. Analyse von Beizmitteln 154.
Bonaimé siehe Voiret, E.-G.
Bradstreet, R. B. Katalysator für die Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl 212.
Brodie, S. St. siehe Natelson, S.
Brown, F. B. siehe Crist, R. H.
Brückner, G. Untersuchungsmethoden zur Beurteilung des Weizens beim Einkauf 57.
Bulian, W. Versuche zur Entwicklung einer calciumhaltigen Magnesium-Mangan-Legierung 1.
Busby, A. H. W. siehe Williams, L.
Bylinin, W. Je. und Ssimantschuk, A. O. Chemische Kontrolle des Entwicklungsprozesses in der Photographie 233.

Cappelli, A. und Tuffi, R. Bestimmung von Hanffasern in mit Baumwolle gemischten Geweben 155. – Bestimmung von Kunstfasern in Mischgeweben aus Baumwolle und anderen Pflanzenfasern 155. – Bestimmung von Lanital in Mischgeweben mit Wolle und anderen Fasern 221.
Catheart, W. H. und Luber, St. V. Abänderung der Arbeitsweise von J. R. Katz zur Ermittelung des Altbackenzustandes von Brot mittels der Quellprobe 64.
Chaney, A. L. Spritzvorrichtung zur genauen Abmessung von Flüssigkeiten 36.
Chemiker-Fachausschuß der Gesellschaft Metall und Erz. Bestimmung des Calciums im Magnesium 1.
Clardy, F. B. siehe Gibbs, R. St.
Clark, E. P. Bereitung der Jodwasserstoffsäure zur Alkoxylbestimmung und zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 212.
Clark, H. S. siehe MacNevin, W.
Clever, K. Mehlqualitätsprüfungen 62.
Colbeck, E. W., Craven, S. W. und Murray, W. Bestimmung der nichtmetallischen Einschlüsse in reinen Kohlenstoffstählen, schwach legierten Stählen und in Gußeisen nach der Chlormethode 43. – Analysenmethode zur Untersuchung der nach dem Chlorverfahren bei der Analyse von Stählen erhaltenen Rückstände 43.
Conner, E. B. siehe Natelson, S.
Craven, S. W. siehe Colbeck, E. W.
Crist, R. H. und Brown, F. B. Fettfreier Hochvakuumhahn 197.
Czapla, K. Herstellung und Auswertung der Aschenbilder von Zellwollen 222.

Denigès, G. Schnellprobe auf Cystin 50.
Diedering, P. Beurteilung des Weizenklebers mittels des Farinogramms 62.
Diller, H. Vergleich der verschiedenen Methoden zur Bestimmung von Wasser und Säure im Mehl 59.
Dobry, A. Löslichkeit des Celluloseacetats in wäßrigen Magnesiumperchloratlösungen 202.
Donau, J. siehe Hecht, F.
van Dorp, D. A. siehe Westenbrink, H. G. K.
Dorta, G. siehe Fachini, S.
Drews, B. SIA-Gärungsschreiber zur Bestimmung der Gärzeit von Backhefe 62.
Dubinskaja, Je. siehe Goldmann, I.
Duclaux, H. und Amat, M. Ultrafilter mit abgestufter Porosität 202.
Durand-Gasselin, A. siehe Gibert, P.
Dziemian, A. J. siehe Parpart, A. K.

Echols, L. S. jun. Fettfreier Absperrhahn 197.
Ehrenberg, W. Über die messende Anstrichprüfung, insbesondere über den Abplatzgrad von Lacküberzügen 71.
Eidmann, F. E. Verwendung von Selen in der Saatgutprüfung 239.
Eisenberg, F. Bestimmung der Gasproduktion bei der Hefegärung durch volumetrische und manometrische Messung 62.
McElvain, S. M. siehe Alexander, J. W.
Emmermann, C. Messung des p_H-Wertes von Fixierbädern 232.
Erk, S. und Holzmüller, W. Bestimmung der Eindruckhärte von Kunststoffen 153.

Fachini, S. und Dorta, G. Das Lichtbrechungsvermögen als physikalische Kennzahl der Öle und Fette 220.
Feiser, J. Verhalten des Calciummolybdats beim Glühen 22.
v. Fellenberg, Th. Wasserbestimmung in Brot 65.

Flagg, J. und Furman, N. H. Reaktionen anorganischer Ionen mit Salicylaldoxim und dessen Derivaten 144.
Fornet, A. Kleberprüfung von Mehlen mit dem Aleurometer 61.
Franceson, A. und Haug, R. Bestimmung der Dehnbarkeit von Anstrichen mit der Erichsen-Maschine 67.
Freedman, E. und Nechamkin, H. Bestimmung von Nylon in Mischungen von Nylon und Acetatseide oder Vinyon 223.
Frehden, O. und Fürst, K. Aldehydnachweis mit haltbarem Reagenspapier zur Untersuchung von Heilmitteln 148.
Frehden, O. und Huang, Ch. H. Nachweis von freiem Chlor und chlorhaltigen Substanzen in Heilmitteln 149.
Fresenius, R. und Gehring, A. unter Mitarbeit von O. Fuchs und Marianne Vulpius, Einführung in die qualitative chemische Analyse. 2. Aufl. 42 [L].
Fuchs, O. siehe Fresenius, R. und Gehring, A.
Fürst, K. siehe Frehden, O.
Fujita, A. und Numata, I. Photometrische Bestimmung des Vitamins C mittels 2,6-Dichlor-phenolindophenol 216.
Fujita, A. und Sakamoto, T. Bestimmung des Vitamins A. nach Carr und Price 217. – Spektrophotometrische Bestimmung des Vitamins A 217.
Furman, N. H. siehe Flagg, J. F.

Ganassini, D. Fluoresceinprobe für Brom bzw. Bromide 149.
Gardner, H. A. Bestimmung der Wasserbeständigkeit von Ölfarbanstrichen 70.
Gaspar y Arnal, T. Unlöslichkeit von Thallium-CalciumeisenII-cyanid 179.
Gates, O. siehe Silverman, L.
Gatowskaja, T. siehe Passynski, A.
Gault, L. siehe Allen, H. R.
Geddes, W. F. und Milton, N. Analytischer Fehler für Weizen und für Mehl bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 56.
Gehring, A. siehe Fresenius, R.
Gerber, R. und Lathrop, K. Bestimmung von Nylon in Mischungen von Nylon und Acetatseide oder Vinyon 223.
Gerschanok, I. M. siehe Bak, B. W.
Gibbs, R. St. und Clardy, F. B. Apparatur zur serienweisen Bestimmung von Schwefel nach der Entwicklungsmethode 147.
Gibert, P. und Durant-Gasselin, Magnesiumperchlorat als Lösungsmittel 202.
Ginsburg, L. Ja. Schnellbestimmung der Viscosität von „Ago"-Leim 229.
Glazunov, A. und Jenicek, L. Anwendung der elektrographischen Methode zur Prüfung von Lacküberzügen 70. – Analyse von Phthalatharzen und Phthalatharzlacken 72.
Goldenstein, Je. Ja. und Abarinowa, N. K. Methode zur Härtebestimmung von Lackfarbenfilmen 69.
Goldmann, I., Dubinskaja, Je. und Maximowa, N. Bestimmung des Weichmachergehaltes in der Sicherheitsunterlage von Kinofilm 235.
Goodhue, L. D. Titration kleiner Mengen Nicotin durch Messung der Trübung mit einer photoelektrischen Zelle 53.
Gottwald, F. Meßverfahren zur Bestimmung der Temperaturleitzahl und der spezifischen Wärme von Kunststoffen 227.
Grießbach, R. Über Kationenaustauscher (Wofatit KS) 3.
Grinšteins, V. siehe Ievins, A.
Groß, J. W. und v. Roll, E. Bestimmung von Eulan NK und Eulan NFK extra 224.
Grosse, A. V. Reaktionsgefäße für Druckversuche 199.
Großfeld, J. siehe Baumann, C.
Gruber, M. siehe Westenbrink, H. G. K.
Gurewitsch, A. B. und Lochonowa, N. W. Bestimmung des Calciums als Molybdat 21.

Haevecker, H. Quantitative Bestimmung der Mehlfarbe aus dem Carotin- und Flavongehalt 60.
Hahn, Fr. L. Einfache Wägebüretten und die Anwendung von Umkehrtitrationen 39.
Hall, H. J. und Bachman, G. B. Laboratoriumskolonnen mit Siliciumcarbidfüllung 199.
Haller, J. Verbessertes Wasserstrahlgebläse 200.
Hanke, U. Untersuchung von Getreide und Getreideprodukten auf chemischem Wege 55. – Siehe auch Rotsch, A.
Haug, R. siehe Franceson, A.
Hayes, F. L. siehe Smith, M. A.
Heatley, N. G. Mikrobürette 38.
Hecht, F. und Donau, J. Umgekehrte Filtration in der Mikroanalyse 180.

Heertjes, P. M. Dichtebestimmungen als Hilfsmittel bei Faserprüfungen 226.
Heidler, K. Bestimmung von Eulan 225.
Henne, A. L. Reaktionen von Fluorverbindungen mit Natrium, Kalium und Magnesium 51.
Herry, J. Analytische Schnellmethoden in der Müllerei 57.
Hesse, G. Absorptionsmethoden im chemischen Laboratorium mit besonderer Berücksichtigung der chromatographischen Adsorptionsanalyse (Tswett-Analyse) 35 [L].
Hesse, H. siehe Zeidler, G.
Hillemann, H. Praktischer Destillierhahn mit Einheitsschliff 200.
Hiskey, F. und Meloche, V. W. Bestimmung von Rhenium im Molybdänglanz 146.
Hockett, R. C. Tragbare, nicht ortsgebundene Saugpumpe 146.
Hoffmann, J. Experimentelle Sicherstellung von Uranspuren im Karlsbader Sprudelsalz 218.
Holbrook, W. F. siehe Barrett, E. P.
Holland, D. O. siehe Atchison, G.
Holter, H. siehe Linderstrøm-Lang, K.
Holzmüller, W. siehe Erk, S.
Houdremont, Ed., Klinger, P. und Blaschczyk, G. Neues elektrolytisches Isolierungsverfahren zur Bestimmung des Eisencarbids 45.
How, A. E. Mikrobestimmung von Arsen 158.
Huang, Ch. H. siehe Frehden, O.
Huff, W. J. Gasanalysenapparat 204.
Humphreys, R. F. siehe More, K. R.

Ievinš, A. und Grinšteins, V. Zur Bestimmung des Calciums als Molybdat 20 [Or].
Internationale Kommission zur Erforschung der Fettstoffe. Italienische Normen für Farben, Öle und Lacke 76.
Iochelsson, D. B. Bestimmung des Aufgehens von Mehl 63.
Ipatjew, W. H. Hochdruckautoklav 199.
Iwanow, N. A. Schnellverfahren zur Untersuchung der Broteigenschaften 64.

Jacob, K. D. und Tremearne, T. H. Einfluß der Entfernung wasserlöslicher Verbindungen vor Bestimmung der nichtcitratlöslichen Phosphorsäure in Düngemitteln 236.
Jahr, F. siehe Jander, G.
Jander, G. und Jahr, F. Maßanalyse I. und II. 3. Aufl. 43 [L].
Jander, G. und Pfundt, O. Konduktometrische Schwefelsäurebestimmung 13. – Apparatur zu konduktometrischen Bestimmungen 13.
Jay, A. H. und Stevenson, W. W. Über die Bindungsform der nach der Jod-Alkohol-Methode bei der Untersuchung erhaltenen nichtmetallischen Rückstände von Eisen und Stahl 43.
Jenicek, L. siehe Glazunov, A.
Jones, H. A. Maßanalytische Bestimmung von Rotenon 150.
Juschkow, N. A. Bestimmung des Alkaligehaltes in Sulfidbädern 227.

Kaflińska-Chmielecka, Helena. Methoden zur Bestimmung der Wasserbeständigkeit von Ölfarbanstrichen 70.
Kappelmeier, A. Analyse einer grünen Standölfarbe 73.
Kaspin, B. L. Bereitung von lockerem Asbest für Filter im Laboratoriumsgebrauch 145.
Katz, J. R. Quellprobe zur Ermittelung des Altbackenzustandes von Brot 64.
Kaufmann, H. P. Nachprüfung der Reichert-Meißlzahl und der Polenskezahl durch die Internationale Kommission für Fettstoffe 220.
Kiffer, A. D. siehe Lamprey, H.
Kimball, R. H. und Tufts, L. E. Vereinfachte Kalkverbrennungsmethode für die Bestimmung von organisch gebundenem Halogen 213.
Klemenc, A. Zimmer mit Einrichtungen für das Arbeiten mit Gasgeräten, besonders bei Verwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit 199.
Klement, R. Abtrennung der Phosphorsäure mittels Harzaustauschern (Wofatit) I. 2 [Or].
Klimenko, J. W. siehe Ssyrokomski, W. S.
Klinger, P. siehe Houdremont, Ed.
Knoll, A. und Schukal, J. Langbrenneraufsatz für Bunsenbrenner 198.
Koch, W. Photometrische Schnellbestimmung des Aluminiums im Stahl mittels Eriochromcyanins 123.
Köhle, H. ABC des Chemielaborwerkers. 2. Aufl. 66 [L].
König, W. Eignungsprüfung von Poliermitteln 74.
Kofler, L. Gehaltsermittlung von Gemischen organischer Substanzen mit

Hilfe der Glaspulvermethode 5, 11. – Schmelzpunkttabellen 7, 11.
Krepelka, V. und Blabolil, M. Potentiometrische Bestimmung des Übergangs der Diazogruppe in die Azogruppe 48.
Krjutschkowa, A. P. Mikrobiologische Bewertung der Düngemittel 236.
Kühne, H. und Bellmann, A. Schüttelmaschine 200.
Küntzel, A. Analyse von Beizmitteln 154.
Kurtz jun., S. S. siehe Ward, A. L.

Lacerda, A. Stärkebestimmung in Mehlen 60.
Lamprey, H., Sommer, E. E. und Kiffer, A. D. Prüfung auf Äthylenglykol und dessen Bestimmung in Automobilschmierölen 151.
Langer, A. Bestimmung von Fluor 148.
Langer, T. siehe Siebert, H.
Larson, H. W. Colorimetrische Bestimmung des Allantoins 79.
Lathrop, K. siehe Gerber, R.
Lebon, J. Bestimmung von Naturfasern in Kunstseide enthaltenden Geweben 155.
Lehmann, E. und Tausch, E. Chemische Kontrolle des Entwicklungsprozesses in der Photographie 233.
Leithe, W. Verfahren zur Bestimmung des gelösten bzw. gasförmigen Sauerstoffs ohne Jod auf oxydimetrische Weise 192.
Lennartz, H. J. Erweiterung der quantitativen Analyse organischer Substanzgemische mittels Mikro-Refraktionsbestimmung 5 [Or].
Lessig, E. T. Apparatur („Goodrich-Flexometer") zur Untersuchung der Wärmeentwicklung und der Ermüdungserscheinungen in Gummimischungen und in gummierten Geweben 235.
Lewis, J. B. Bestimmung von Sulfidschwefel in alkoholischen Lösungen neben anderen Schwefelverbindungen 147.
Linderstrøm-Lang, K. Apparate zur Mikrobestimmung von Kalium 156.
Linderstrøm-Lang, K. und Holter, H. Apparate zur Mikrobestimmung von Kalium 156.
Lochonowa, N. W. siehe Gurewitsch, A. B.
Löhlein, W. Bestimmung des Beizwertes von Beizmitteln nach der Methode von Löhlein-Volhard 154.
Löwe, F. Optische Messungen des Chemikers und des Mediziners. 4. Aufl. 36 [L].
Lowman, M. S. und Sullivan, W. N. Pyrethrumwertbestimmung 240.
Luber, St. V. siehe Catheart, W. H.
Lucas, H. J. und Pressman, D. Bestimmung der ungesättigten Bindungen organischer Stoffe 52.
Ludeman, C. G. Bestimmung des Schlammes in gebrauchten oder oxydierten Motorölen 150, 151.
Lüde, R. Die Gewinnung von Fetten und fetten Ölen 65 [L].
Lüttrighaus, A. Schwefelbestimmungen in Trithionen 17. – Siehe auch Böttcher, B.

Marzetowicz, H. Kühlkolben 55.
Maximowa, N. siehe Goldmann, I.
Medwedewa, G. A. und Remin, W. P. Bestimmung der nichtmetallischen Einschlüsse in Stahl 44.
Meloche, V. W. siehe Hiskey, F.
Meunier, P. und Vinet, A. Bestimmung von Tocopherolen 215. – Untersuchung von pflanzlichen Ölen 215.
Mika, J. Mikronachfüllbürette 37.
Millin, D. Schnellbestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Substanzen mit besonderer Berücksichtigung der Kohlen 200.
Milner, R. T. siehe Becker, H. C.
Milton, N. siehe Geddes, W. F.
Mitchell, H. K. und Williams, R. J. Die Reduktion mit Jodwasserstoffsäure zur Mikrobestimmung von Hydroxylgruppen 51.
Mitoff, D. und Schaaf, E. Die Anwendung der „Wahlelektrode" zur Bestimmung von Anionen in wäßriger Lösung 139 [Or].
More, K. R., Humphreys, R. F. und Watson, W. W. Ölfalle zum Gebrauch an Öldiffusionspumpen 201.
Morgan, J. D. und Sullivan, A. S. Apparat zur Gasanalyse 203.
Mueller, G. J. Messung der Teigstruktur mit dem Extensographen und die Kontrolle der chemischen Behandlung von Mehlen 62.
Müller-Gamillscheg, Maria siehe Rasin-Streden, R.
Müller-Neuglück, H. Alkalische Oxychinhydronlösung als Absorptionsmittel für Sauerstoff in der Gasanalyse 182.
Muntoni, F. Bestimmung des Kochwasserrückstandes in Teigwaren 65.

Murray, W. siehe Colbeck, E. W.
Murthum, A. Bezugselektrode 141.

Nagel, R. H. siehe Becker, H. C.
Natelson, S., Brodie, S. St. und Conner, E. B. Apparatur für Mikro- und Halbmikroproben zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff 207.
Natelson, S. und Conner, E. B. Verbrennungsanlage zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs 204.
Naumann, K. Bestimmung der Rohfaser 237.
Nechamkin, H. siehe Freedman, E.
Neumann, M. P. Bestimmung des Wassers im Mehl 59.
Neuwohner, W. Bestimmung von Kartoffelmehl in Weizenmehl 58.
MacNevin, W. und Clark, H. S. Vorerhitzer aus Kupferrohr 201.
New York Paint and Varnish Production Club. Methode zur Untersuchung von organischen Überzügen auf ihre Durchlässigkeit für Wasser 69.
Nilsson, I. Bestimmung von Glucosamin 48.
Norberg, B. Mikrobestimmung von Kalium in der enzymatischen Histochemie 156.
Numata, I. siehe Fujita, A.

Ohlsson, E. Prüfung auf Aufwuchsdiastase 57.
Osolina, M. W. Apparat zur direkten Titration von reduzierten Lösungen ohne Luftzutritt 42.

Pallauf, F. Fettbestimmung in Ölsaaten 220.
Papp, S. Ein modifiziertes Verfahren zur genauen Bestimmung der freien Kohlensäure in Wasser 167 [Or].
Parpart, A. K. und Dziemian, A. J. Abgeändertes Verbrennungsgefäß zur Bestimmung von Kohlenstoff in organischen Verbindungen 210.
Passynski, A. und Gatowskaja, T. Aktive Alkalität und Alkaliabsorption in Leimlösungen aus Ricinus- und Sojakleber 229.
Payne, H. F. Bestimmung der Durchlässigkeit von organischen Überzügen für Feuchtigkeit 69.
Pelshenke, P. Kontrolle der Teigfestigkeit und des Knetprozesses mit dem Farinographen 62.
Pfundt, O. Konduktometrische Apparatur zur Bestimmung des Sulfat-Ions 14. – Siehe auch Jander, G.
Phansalkar, S. L. Verbesserte Bürette 37.
Physikalischer Verein in Frankfurt a. M. Preisausschreiben, Verlegung des Termins zur Bewerbung 240.
Pietz, J. siehe Rotsch, A.
Pittman, F. K. Entfernung der Phosphorsäure im Gang der qualitativen Analyse mittels Zirkonchlorids 144.
Plail, J. Herstellung und Auswertung von Aschenbildern einiger Zellwollen nach dem Verfahren von Czapla 222.
Plank, J. Filterstäbchen in der qualitativen Analyse 180 [Or].
Popper, E. siehe Ripan, Raluca.
Prandtl, W. u. Scheiner, K. Übersicht über die Absorptionsspektren aller Elemente der seltenen Erden 98.
Prausnitz, P. H. Jenaer KPG-Rohr 200.
Pressman, D. siehe Lucas, H. J.
Prill, P. Methode zur Bestimmung der Deckfähigkeit von Anstrichstoffen auf elektrischem Wege 72.

Rabinowitsch, Z. Ja. Apparat zur Reduktion von Lösungen und zu ihrer Titration ohne Luftzutritt 41.
Rasin-Streden, R. Betriebsmethoden zur quantitativen Bestimmung von Neodym und Praseodym in Ceriterdengemischen auf optischem Wege 97 [Or].
Rasin-Streden, R. und Müller-Gamillscheg, Maria. Potentiometrische Schnellbestimmung von Cer und Ceriterden in Cereisen, Cermischmetall und cerithaltigem Material 81 [Or].
Rath, H. Bestimmung von Eulan auf der Wollfaser 224. – Nachweis von Eulan neu 224. – Nachweis von Eulan NK 224.
Reiss, P. Bürette mit automatischer Nulleinstellung 37.
Reith, J. F. Bestimmung der freien Kohlensäure in Trinkwässern 217.
Remin, W. P. siehe Medwedewa, G. A.
Richter, F. Zur photometrischen Bestimmung des Aluminiums mit Eriochromcyanin R. II. Teil 113 [Or].
Riecke, F. siehe Anton, H.
Rinelli, W. R. und Willson, K. S. Gas-Sättiger bzw. Gas-Waschvorrichtung 145.
Ripan, Raluca und Popper, E. Analytische Untersuchungen über das ThalliumI-Ion. III. Mitteilung: Konduktometrische Bestimmung des ThalliumI-Ions als Thalliumhalogenid 173 [Or]. – IV. Mitteilung: Konduktometrische Be-

stimmung des ThalliumI-Ions als Thallium-CalciumeisenII-cyanid 177 [Or].
Robinson, A. I. und West, T. F. Bestimmung des Säuregrades von Canadabalsam 229.
Rodden, C. J. Photometrische Bestimmung von Praseodym, Neodym und Samarium sowie von Didym, Holmium, Erbium, Thulium und Ytterbium 98.
Roeder, G. Zweckmäßiger Bürettenhahn 40.
Rogers, W. J., Beamish F. E. und Russell, D. S. Bestimmung kleiner Mengen von Ruthenium 147.
v. Roll, E. siehe Groß, J. W.
Romwalter, A. Apparat zur Sauerstoffbestimmung in der Luft 204.
Rotsch, A. Einfluß der Mehlmaltase auf die Bildung des Maltosebildungsvermögens nach L. A. Rumsey 55.
Rotsch, A. und Hanke, U. Analyse und Beurteilung von Diabetikergebäck mit besonderer Berücksichtigung der Kohlenhydratbestimmung 64.
Rotsch, A. und Pietz, J. Bestimmung von Roggenmehl neben Weizenmehl 58.
Rüter, R. siehe Berliner, E.
Rütgerswerke A. G. Neue Sicherheitspipette 41.
Russell, D. S. siehe Rogers, W. J.
Ryberg, B. A. Bestimmung der Ursachen von Schädigungen im Wolltuch 225.

Sakamoto, T. siehe Fujita, A.
Sarudi (v. Stetina), I. Die Trennung des Kupfers von Cadmium mit Natriumthiosulfat 161 [Or].
Schaaf, E. siehe Mitoff, D.
Schaffer, Ch. F. Direkte Methode zur Kreatinbestimmung 79.
Scheiner, K. siehe Prandtl, W.
Schmaltz, G. Bestimmung der Eindruckhärte von Kunststoffen 153.
Schmidt, E. A. Colorimetrische Maltosebestimmung 56.
Schöttler, K. Kontrolle der Typenzugehörigkeit von Roggen- und Weizenmehlen 59.
Scholz, G. Über konduktometrische Schwefelbestimmungen im Anschluß an die Verbrennung nach Grote und Krekeler 11 [Or].
Scholz, H. Methodik der Untersuchung von Roggenmehlen mit dem Amylographen 61.
Schtschasstny, N. Bestimmung der Milben und ihrer Eier im Mehl 61.
Schukal, J. siehe Knoll, A.
Schulek, E. Praktische Winke zur Ausführung titrimetrischer Bestimmungen 196 [Or].
Schuster, H. siehe Zeidler, G.
Schwertassek, K. Quantitative Trennung von Kunstfasern aus Hydratcellulose und Fasern aus nativer Cellulose 221.
Schwittmann, A. Bestimmung des Fließvermögens und der Härtegeschwindigkeit härtbarer Kunststoffe 152.
Shdanow, W. W. und Silbermann, D. E. Absorptionsmittel für Sauerstoff in der Gasanalyse 182.
Shukow, J. J. und Awsejewitsch, G. P. Chemische Kontrolle des Entwicklungsprozesses in der Photographie 233.
Siebert, H. und Langer, T. Anwendung neuer Capillaren in der Polarographie 201.
Siegert, Chr. Bestimmung des gelösten bzw. gasförmigen Sauerstoffs ohne Jod auf oxydimetrische Weise 192.
Silbermann, D. E. siehe Shdanow, W. W.
Silverman, L. und Gates, O. Maßanalytische Bestimmung von Mangan, Chrom und Nickel in legierten Stählen in einer Einwage 146.
Smith, M. A. und Hayes, F. L. Verbesserter Dreiwegehahn 197.
Snethlage, M. W. F. Zuckerbestimmung im Brot 64.
Sommer, E. E. siehe Lamprey, H.
Somogyi, J. C. Die ernährungsphysiologische Bedeutung der Hefe 214 [L].
Soos, Ilona, Beiträge zur Gasanalyse V.: Weitere Anwendungen des Druckverfahrens 188 [Or]. – Siehe auch Szabó, Z.
Sørensen, Margrethe. Bestimmung von Glucosamin in Proteinen 48.
Spezialitäten-Kommission des internationalen Apothekerbundes. Bestimmung des Gehaltes an Phanodorm in dem Barbitursäuregemisch Veronal-Luminal-Phanodorm 9, 11.
Spies, J. R. Nicotinbestimmung 54.
Springer, U. Methodik der Stallmistuntersuchung 236.
Sserdjukow, W. Bestimmung des Endpunktes der Leinröste 226.
Ssergeew siehe Ssolowow.
Ssimantschuk, A. O. siehe Bylinin, W. Je.
Ssirotinina, N. O. Verfahren zur Bestimmung von Hyoscyamus niger in Mehl und Brot 63.

Ssokolow, D. Die Benzolprobe zur quantitativen Bestimmung von Ustilago Segetum Bull. im Mehl 61.
Ssolowow und Ssergeew. Bestimmung von Anionen unter Anwendung der „Wahlelektrode" 140. – $PbSO_4$-Elektrode zur Sulfatbestimmung 143.
Ssyrokomski, W. S. und Klimenko, J. W. Bestimmung des Calciums als Molybdat 21.
Staudt, E. Vergleich der mechanischen Teigprüfung mit Hilfe des Farinographen, Extensographen und des Comparators mit der Backprobe 62.
di Stefano, F. und Visintin, B. Bestimmung des Leguminosenmehls bei der Feststellung anderer Mehle als Weizenmehl in Teigwaren 59.
Stevenson, W. W. siehe Jay, A. H.
Stock, A. Giftigkeit des Quecksilbers 199.
Stone, H. W. Absorptionsmittel für Sauerstoff in der Gasanalyse 182.
Stotz, H. Bestimmung des Schwefels in pflanzlichen und tierischen Stoffen 239.
Strebinger. Praktikum der quantitativen chemischen Analyse. I. Teil: Gewichtsanalyse, Elektroanalyse, Gasanalyse. 4. Aufl. 43 [L].
Sullivan, A. S. siehe Morgan, J. D.
Sullivan, W. N. siehe Lowman, M. S.
Sutton, T. C. Apparat für die Mikroanalyse von Gasen 203.
The Svedberg. Die Ultrazentrifuge und ihr Forschungsgebiet 202.
Swanson, C.O. Weizenschrotgärmethode 63.
Szabó, Z. Beiträge zur Gasanalyse. VI: Oxydimetrische Ausführung der Winklerschen Sauerstoffbestimmung 192 [Or].
Szabó, Z. und Soos, Ilona. Beiträge zur Gasanalyse. IV: Die Bestimmung des Sauerstoffs 181 [Or].

Tatarinowa, A. siehe Awirom, S.
Tausch, E. siehe Lehmann, E.
Tepnin, W. I. Untersuchungen über Methoden zur Messung der Dicke, der elastischen Eigenschaften beim Zusammendrücken und der Biegsamkeit von Geweben 225.
Thomas, D. S. siehe Alter, Ch. M.
Townes, C. H. Fettfreie Vakuumventile 198.
Treichel. Gastiegelofen 198.
Tremearne, T. H. siehe Jacob, K. D.
Trognitz, K. Verwendbarkeit der colorimetrischen Maltosebestimmung nach E. A. Schmidt zur Erkennung von Auswuchsschäden in Getreide und Mehl 56.
Trusler, R. B. Bestimmung des Wassergehaltes glycerinhaltiger Seifen 152.
Tschernjajewa, Ju. I. Alkalische Natriumhyposulfitlösung als Absorptionsmittel für Sauerstoff in der Gasanalyse 182.
Tuffi, R. siehe Cappelli, A.
Tufts, L. E. siehe Kimball, R. H.

Valensi, G. Neue Art von Schliffverbindungen an Vakuumapparaten 197.
Vanselow, A. P. Bereitung von Neßler-Reagens 143.
Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungsanstalten. Amtliche Methode zur Bestimmung des Wassers in Getreide und Mehl (Verbandsmethode) 56.
Vinet, A. siehe Meunier, P.
Visintin, B. siehe di Stefano, F.
Vladesco, R. Bestimmung der Chloride in der Milch 219.
Voiret, E.-G. Analyse von veränderter oder koagulierter Milch 218.
Voiret, E.-G. und Bonaimé. Konservierung von Milchproben 219.
Vulpius, Marianne siehe Fresenius, R. und Gehring, A.

Wachholtz, F. Viscositätsmessungen an Leinölstandölen bei großen und kleinen Schergeschwindigkeiten 74.
Wachholtz, F. und Asbeck, W. K. Viscosimeter 74.
Ward, A. L. und Kurtz jun. S. S. Zusammenstellung der Refraktionen, Dispersionen und ähnlicher Eigenschaften reiner Kohlenwasserstoffe 46.
Ward, E. C. Hochvakuum-Gasanalysenapparat 202.
Watson, W. W. siehe More, K. R.
Wehrmann, O. siehe Balks, R.
West, T. F. siehe Robinson, A. I.
Westenbrink, H. G. K., van Dorp, D. A. und Gruber, M. Bestimmung von Aneurin und Aneurinphosphat in Hefe 216.
White, E. P. Bürettenaufsatz zur genauen Regulierung der Ausflußgeschwindigkeit 41.
White, W. H. Zusatz eines Netzmittels zur Sperrflüssigkeit in der Gasbürette 145.
Wierzchowski, Z. Wirkung der Maltase auf Maltoselösungen 55.

Wilhelm, H. A. Apparat zur Verdampfung von Lösungen an Elektroden 201.
Wilkinson, N. T. Colorimetrische Bestimmung des Phosphors im Stahl 44.
Willard, H. H. und Young, Philena. Oxydation des dreiwertigen Cers durch Ammoniumperoxydisulfat in Gegenwart eines Silbersalzes als Katalysator 85.
Willems, F. Bestimmung nichtmetallischer Einschlüsse in Eisenpulver, Sintereisen und ähnlichen Erzeugnissen 44.
Williams, L. und Busby, A. H. W. Ventil mit selbsttätiger Regulierung 197.
Williams, R. J. siehe Mitchell, H. K.
Willson, K. S. siehe Rinelli, W. R.
Winkler, J. Monochromator mit Zusatzeinrichtung zum Photometer 104.
Winkler, L. W. Bürette mit Vorratsgefäß 38. – Verhalten des Cadmiumammoniumphosphates beim Trocknen 165. – Bestimmung des Cadmiums als Cadmiumammoniumphosphat 165.
Wolff, Hans. Prüfung von Nitrocelluloselackfilmen mit dem Rumpometer 66. – Prüfung und Untersuchung von Nitrocelluloselackfilmen 67.

Yevstigneyev, V. B. Dielektrische Messungen zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes von Weizenmehlen, Biscuits und Zucker 57.
Young, G. H. Bestimmung von organisch gebundenem Schwefel mit besonderer Berücksichtigung von Sulfonen und Sulfoxyden 211.
Young, Philena siehe Willard, H. H.

Zeidler, G. und Hesse, H. Prüfmethoden für Glaserkitte und deren Rohstoffe 232.
Zeidler, G. und Schuster, H. Prüfmethoden für Glaserkitte und deren Rohstoffe 230.

Sachverzeichnis.

(Die Salze sind bei den betreffenden Metallen zu suchen.
Die mit [L] bezeichneten Stellen sind Literaturbesprechungen.)

Absperrhahn, fettfreier 197.
Adsorptionsmethoden im chemischen Laboratorium mit besonderer Berücksichtigung der chromatographischen Adsorptionsanalyse (Tswett-Analyse) 35 [L].
Äthylenglykol, Nachweis und Bestimmung in Automobilschmierölen 151.
Aldehyd, Nachweis mit haltbarem Reagenspapier in Heilmitteln 148.
Alkine, Herstellung 53.
Aluminium, photometrische Bestimmung mit Eriochromcyanin R 113; in Gesteinen, Mineralien, Ferrolegierungen und Materialien ähnlicher Zusammensetzung bei gleichzeitiger Bestimmung des Eisens 115; im unlegierten Stahl 123.
Amine, Abtrennung und Identifizierung mit 3-Nitrophthalsäureanhydrid 47.
Analytischer Fehler bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl in Mehlen 56.
Aneurin, Bestimmung in Hefe 216.
Aneurinphosphat, Bestimmung in Hefe 216.
Anhydride und Lactone, Bestimmung in Öl 78.
Anionen, Bestimmung in wäßriger Lösung unter Benutzung der Wahlelektrode 139.
Anstriche, Bestimmung der Dehnbarkeit mit der Erichsen-Maschine 67.
Anstrichstoffe, Untersuchung 66. – Bestimmung der Deckfähigkeit auf elektrischem Weg 72.
Apparate, zur Reduktion von Lösungen und zu ihrer Titration ohne Luftzutritt 41, 42; zum Verdampfen von Lösungen an Elektroden 201; zur Gasanalyse und zum Arbeiten mit Gasen 202.
Arsen, Mikrobestimmung für physiologische Untersuchungen 158.
Asbest, lockerer, Bereitung für Filter im Laboratoriumsgebrauch 145.
Aschenbilder von Zellwollen, Herstellung und Auswertung 222.
Auswuchsdiastase, Nachweis 57.
Automobilschmieröle, Nachweis und Bestimmung von Äthylenglykol 151.

Azogruppe, Übergang der Diazogruppe in die Azogruppe, potentiometrische Bestimmung 48.

Backhefe, Bestimmung der Gärzeit im Teig mittels des SIA.-Gärungsschreibers 62.
Beizmittel, Analyse 154; Bestimmung des Beizwertes 154.
Bindungsform der bei der Analyse von Eisen und Stahl nach der Jod-Alkohol-Methode erhaltenen nichtmetallischen Rückstände 43.
Bohnenmehl, Nachweis in Getreidemehlen 57.
Bromid, Bestimmung in photographischen Entwicklern 234.
Brot, Bestimmung, der Zuckerarten 64; des Wassers 65; von Hyoscyamus niger 63. – Ermittelung des Altbackenzustandes durch die Quellprobe 64. – Schnellverfahren zur Untersuchung der Broteigenschaften 64.
Bürette, verbesserte 37; mit automatischer Nullpunkteinstellung 37. – Mit Luftdruck betätigte Mikronachfüllbürette 37. – Mikrobürette 38. – Wägebüretten 39.
Bürettenaufsatz zur genauen Regulierung der Ausflußgeschwindigkeit 41.

Cadmium, Bestimmung als $CdNH_4PO_4H_2O$ 165. – Trennung von Kupfer mit Natriumthiosulfat 161.
Calcium, Bestimmung als Molybdat 20. – Spektralanalytische Bestimmung im Magnesium 1.
Canadabalsam, Bestimmung des Säuregrades 229.
Capillaren, neue, Anwendung in der Polarographie 201.
Cer, potentiometrische Schnellbestimmung in Cereisen, Cermischmetall und cerithaltigem Material 81.
Cereisen, potentiometrische Schnellbestimmung von Cer und Ceriterden 81.
Ceriterden, potentiometrische Schnellbestimmung in Cereisen, Cermischmetall und cerithaltigem Material 81.
Cermischmetall, potentiometrische Schnellbestimmung von Cer und Ceriterden 81.
Chemielaborwerker, ABC (H. Köhle) 66 [L].
Chlor, freies, Nachweis durch Tüpfelanalyse 149.
Chloride, Bestimmung in der Milch mittels Mikrofällung 219.
5-Chlor-Salicylaldoxim, Reaktion mit Metallen 144.
Chrom, maßanalytische Bestimmung in legierten Stählen 146.
Comparator, Apparat zur Mehlprüfung 62.
Cystin, schneller Nachweis durch drei aufeinanderfolgende mikrokrystalloskopische Reaktionen 50.

Deckfähigkeit von Anstrichstoffen, Bestimmung auf elektrischem Weg 72.
Dehnbarkeit von Anstrichen, Bestimmung 67.
Destillierhahn mit Einheitsschliff 200.
Diabetikergebäck, Analyse und Beurteilung 64.
Diazogruppe, potentiometrische Bestimmung des Übergangs in die Azogruppe 48.
3,5-Dibrom-Salicylaldoxim, Reaktion mit Metallen 144.
Dispersionen reiner Kohlenwasserstoffe, Zusammenstellung für den Gebrauch in der Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen 46.
Dreiwegehahn, verbesserter 197.
Druckverfahren, Anwendung in der Gasanalyse 188.
Druckversuche, Reaktionsgefäße 199.
Düngemittel, Untersuchung 236; Bestimmung der nichtcitratlöslichen Phosphorsäure 236. – Mikrobiologische Bewertung 236.

Eindruckhärte von Kunststoffen, Bestimmung 153.
Einrichtungen für das Arbeiten mit Gasgeräten bei Verwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit 199.
Einschlüsse, nichtmetallische, Bestimmung, in reinen Kohlenstoffstählen, schwach legierten Stählen und in Gußeisen nach der Chlormethode 43; in Eisenpulver, Sintereisen mittels wäßriger Kupferammoniumchloridlösung 44.
Eisencarbid, Bestimmung mittels eines elektrolytischen Isolierungsverfahrens 45.
Eisenpulver, Bestimmung nichtmetallischer Einschlüsse 44.
Entwickler, photographische, Bestimmung von Hydrochinon, Metol und Bromid 234.
Entwicklungsprozeß in der Photographie, chemische Kontrolle 233.
Erhitzungsprobe von Öl, Ausführung 78.
Erkennung von Auswuchsschäden im Getreide und Mehl auf Grund der colorimetrischen Maltosebestimmung nach E. A. Schmidt 56.

Eulan, Bestimmung auf der Wollfaser 224; Eulan neu, Nachweis 224; NK-Nachweis 224, Bestimmung 224; NKF extra, Bestimmung 224.
Extensograph, Apparat zur Mehlprüfung 62.

Fäulnisschutz von Textilien 225.
Farben, italienische Normen 76.
Farbüberzüge, Bestimmung der korrosionsschützenden Eigenschaften 71.
Farinograph, Apparat zur Mehlprüfung 62.
Fasern aus nativer Cellulose, Trennung von Kunstfasern aus Hydratcellulose 221.
Faserprüfungen mittels Dichtebestimmungen 226.
Ferrolegierungen, Bestimmung des Aluminiums 115.
Fett, Bestimmung, in Milch und Käse 220; in Ölsaaten 220; in Seidenfasern 155.
Fette, Gewinnung 65 [L]. – Untersuchung 220.
Fettsäuren, oxydierte, Bestimmung in Öl 78.
Feuchtigkeit, Bestimmung in gepulverten Substanzen unter Anwendung dielektrischer Messungen 57.
Filterstäbchen, Anwendung in der qualitativen Analyse 180.
Fischöl, Nachweis in Ölen 76.
Fixierbäder, Messung des p_H-Wertes 232.
Flexometer (Goodrich-Flexometer), Apparat für die Kautschukanalyse 235.
Fließvermögen, Bestimmung an härtbaren Kunststoffen 152.
Fluor, Bestimmung 148.
Fluorverbindungen, Reaktionen mit Natrium, Kalium und Magnesium 51.
Fremdsubstanzen, Bestimmung in Öl 79.

Gasanalyse, Anwendung des Druckverfahrens 188. – Apparate, 202, 203, 204.
Gasbürette, Zusatz eines Netzmittels zur Sperrflüssigkeit 145.
Gase, Apparat für die Mikroanalyse 203.
Gasgeräte, Einrichtungen bei Verwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit 199.
Gas-Sättiger 145.
Gastiegelofen 198.
Gas-Waschvorrichtung 145.
Gefäß mit Absorptionskohle für Öldämpfe 201.
Gerbstoffe, Untersuchung 154.
Gesamtfettsäuren, Bestimmung in Öl 78.
Gesteine, Bestimmung des Aluminiums und des Eisens 115.
Getreide, chemische Methoden zur Prüfung und Beurteilung 55. – Erkennung von Auswuchsschäden 56. – Wasserbestimmung (amtliche Methode) 56.
Getreidemehl, Nachweis von Bohnenmehl 57.
Getreideprodukte, chemische Methoden zur Prüfung und Beurteilung 55.
Gewebe, Messung der Dicke, der elastischen Eigenschaften beim Zusammendrücken und der Biegsamkeit 225. – Kunstseide enthaltende Gewebe, Bestimmung von Naturfasern 155. – Mit Baumwolle gemischte Gewebe, Bestimmung von Hanffasern 155.
Glanzzahl, Bestimmung in Lackfilmen 74.
Glaserkitt, einfache Prüfmethoden 230.
Glucosamin, Bestimmung in Proteinen 48.
Gußeisen, Bestimmung der nichtmetallischen Einschlüsse nach der Chlormethode 43.

Härtegeschwindigkeit, Bestimmung an härtbaren Kunststoffen 152.
Hahn für das Arbeiten mit Laugen 40. –
Halogen, organisch gebundenes, Bestimmung 213.
Hanffasern, Bestimmung in mit Baumwolle gemischten Geweben 155.
Harzaustauscher, Anwendung zur analytischen Abtrennung der Phosphorsäure 2.
Hefe, Bestimmung von Aneurin und Aneurinphosphat 216. – Ernährungsphysiologische Bedeutung 214 [L].
Hefegärung, Bestimmung der Gasproduktion 62.
Hefeteiggebäck, Unterscheidung von Sauerteiggebäck 57.
Heilmittel, Untersuchung mittels der Tüpfelanalyse 148.
Hochvakuum-Gasanalysenapparat 202
Hochvakuumhahn, fettfreier 197.
Holzöl, Prüfung der Qualität 77.
Hydrochinon, Bestimmung in photographischen Entwicklern 234.
Hydroxylgruppen, Mikrobestimmung durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure 51.
Hyoscyamus niger, Bestimmung in Mehl und Brot 63.

Jodwasserstoffsäure zur Alkoxylbestimmung, Bereitung 212.

Käse, Bestimmung des Fettes 220.
Kalium, Mikrobestimmung in der enzymatischen Histochemie 156.

Karlsbader Sprudelsalz, Bestimmung von Uranspuren 218.
Kartoffelmehl, Bestimmung in Weizenmehl 58.
Katalysator für die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 212.
Kautschuk, Bestimmung im Schuhkarton 235.
Kinofilm, Bestimmung des Weichmachergehaltes in der Sicherheitsunterlage 235.
Klammer für Capillaren 198.
Kleber, Prüfung mit dem Aleurometer nach Kühn-Fornet 61.
Kleberweizen, Beurteilung auf Grund des Farinogramms 62.
Klebmittel, Untersuchung 229.
Kleiderstoffe, Bestimmung und Beurteilung der Wärmedurchgangszahl 226.
Kochwasserrückstand, Bestimmung in Teigwaren 65.
Kohlen, Analyse 209.
Kohlendioxyd, gasanalytische Bestimmung unter Anwendung des Druckverfahrens 188. – Gebundenes Kohlendioxyd, gasanalytische Bestimmung mittels des Druckverfahrens 189. – Siehe auch Kohlensäure.
Kohlenhydrate, Bestimmung in Diabetikergebäck 64.
Kohlensäure, freie, Bestimmung in Trinkwasser 217. – Genaue Bestimmung in Wasser 167. – Siehe auch Kohlendioxyd.
Kreatin, Bestimmung 79.
Kunstfasern, Bestimmung in Mischgeweben aus Baumwolle und anderen Pflanzenfasern 155.
Kunstfasern aus Hydratcellulose, Trennung von Fasern aus nativer Cellulose 221.
Kunststoffe, Untersuchung 152. – Härtbare Kunststoffe, Bestimmung des Fließvermögens und der Härtegeschwindigkeit 152; Bestimmung der Eindruckhärte 153. – Bestimmung der Temperaturleitzahl und der spezifischen Wärme 227.
Kupfer, Bestimmung als CuO 165. – Trennung von Cadmium mit Natriumthiosulfat 161.
Kupferammoniumchloridlösung, wäßrige, Verwendung zur Bestimmung nichtmetallischer Einschlüsse in Eisenpulver, Sintereisen u. dgl. 44.

Laboratoriumsgeräte 197.
Laboratoriumskolonnen mit Siliciumcarbidfüllung 199.
Laboratoriumsumlaufpumpe aus Glas 200.
Lacke, Untersuchung 66. – Italienische Normen 76.
Lackfarbenfilme, Bestimmung der Härte 69.
Lackfilme, Bestimmung der Glanzzahl 74; des Wirkungsgrades 74.
Lacküberzüge, Prüfung mittels der elektrographischen Methode 70. – Anstrichprüfung 71. – Bestimmung der korrosionsschützenden Eigenschaften 71. – Abplatzgrad 71.
Lactone und Anhydride, Bestimmung in Öl 78.
Langbrenneraufsatz für Bunsenbrenner 198.
Lanital, Bestimmung in Mischgeweben mit Wolle und anderen Fasern 220. – Trennung von Wolle 221.
Leim, Untersuchung 229. – Bestimmung der Viscosität 229.
Leimlösungen aus Ricinus- und Sojakleber, Untersuchungen der aktiven Alkalität und Alkaliabsorption 229.
Leinölstandöle, Viscositätsmessungen mit dem Bandviscosimeter 74.
Leinröste, Bestimmung des Endpunktes 226.
Lichtbrechungsvermögen der Öle und Fette, Bestimmung als physikalische Kennzahl 220.
Lösungen, Verdampfen an Elektroden mittels besonderer Vorrichtung 201.

Magnesium, spektralanalytische Bestimmung des Calciums 1.
Maismehl, Nachweis in anderen Mehlen 57.
Maltosebestimmung, Verwendbarkeit der Methode von E. A. Schmidt 56.
Maltosebildungsvermögen, Einfluß der Mehl-Maltase auf die Bestimmung 55.
Mangan, maßanalytische Bestimmung in legierten Stählen 146.
Maßanalyse, Apparate 36. – Theorie und Praxis der klassischen und elektrochemischen Titrierverfahren 43 [L]. – Praktische Winke zur Ausführung titrimetrischer Bestimmungen 196.
Material, cerithaltiges, potentiometrische Schnellbestimmung von Cer und Ceriterden 81.
Meerestieröl, Nachweis in Ölen 76.
Mehl, Bestimmung des Wassers (amtliche Methode) 56, 59; des Säuregrads 59; der Stärke 60; von Stickstoff nach Kjeldahl 56; von Hyoscyamus niger 63; von Milben und Milbeneiern 61; von Ustilago Segetum Bull. 61. – Erkennung von Auswuchsschäden 56. – Kontrolle der Teigfestigkeit und des

Knetprozesses 62. – Messung, der Teigstruktur mit dem Extensographen 62; des Gärvermögens und der Gasverluste im Teig 63. – Qualitätsprüfung unter Verwendung von Leitungswasser 62. – Vergleich zwischen der Empfindlichkeitsgrenze der mechanischen Teigprüfung mit Farinograph, Extensograph und Comparator und der Backprobe 62. – Winke für die Untersuchung 57.
Mehlfarbe, Bestimmung 60.
Metalle, Reaktion mit Salicylaldoxim und dessen 5-Chlor-3,5-Brom- und 5-Nitro-Substitutionsderivaten 144.
Metol, Bestimmung in photographischen Entwicklern 234.
Mikrorefraktionsbestimmung, Heranziehung zur Erweiterung der quantitativen Analyse organischer Substanzgemische 5.
Milben, Bestimmung im Mehl 61.
Milbeneier, Bestimmung im Mehl 61.
Milch, Untersuchung 218. – Bestimmung, des Fettes 220; der Chloride mittels Mikrofällung 219. – Veränderte oder koagulierte Milch, Analyse 218.
Milchproben, Konservierung 219.
Mineralien, Bestimmung des Aluminiums und des Eisens 115.
Mineralwasser, Untersuchung 217.
Mischgewebe, Bestimmung von Lanital 220. – Mischgewebe aus Baumwolle und anderen Pflanzenfasern, Bestimmung von Kunstfasern 155.
Mischungen von Nylon und Acetatseide oder Vinyon, Bestimmung von Nylon 223.
Molybdänglanz, Bestimmung von Rhenium 146.
Motoröle, gebrauchte oder oxydierte, Bestimmung des Schlammes 150.
Müllerei, analytische Schnellmethoden 57.

Naturfasern, Bestimmung in Kunstseide enthaltenden Geweben 155.
Neodym, quantitative Bestimmung in Ceriterdengemischen auf optischem Wege (Betriebsmethoden) 97.
Neßler-Reagens, Bereitung 143.
Netzmittel, Zusatz zur Sperrflüssigkeit in der Gasbürette 145.
Nichtproteinstickstoff, Bestimmung in Sojaschrot 56.
Nickel, maßanalytische Bestimmung in legierten Stählen 146.
Nicotin, Titration kleiner Mengen durch Messung der Trübung mittels einer photoelektrischen Zelle 53.
Niederschlag, Erleichterung des Absetzens durch Zusatz oberflächenaktiver Körper 145.
Nitrocelluloselackfilme, Prüfung mit dem Rumpometer 66; Untersuchung 67.
Nitrophthalsäureanhydrid, Anwendung zur Abtrennung und Identifizierung von Aminen 47.
5-Nitro-Salicylaldoxim, Reaktion mit Metallen 144.
Normen, italienische, für Farben, Öle und Lacke 76.
Nylon, Bestimmung in Mischungen von Nylon und Acetatseide oder Vinyon 223.

Oberflächenaktive Körper, Verwendung in der Analyse 145.
Octobromide, Nachweis und Bestimmung in Ölen 76.
Öle, Untersuchung 220. – Nachweis und Bestimmung von Octobromiden 77; von Polybromiden 77. – Italienische Normen 76. – Fremdsubstanzen, Bestimmung 79. – Fette Öle, Gewinnung 65 [L].
Ölfalle zum Gebrauch an Öldiffusionspumpen 201.
Ölfarbanstriche, Bestimmung der Wasserbeständigkeit 70.
Optische Messungen des Chemikers und des Mediziners 36 [L].
Organische Substanzgemische, Erweiterung der quantitativen Analyse mittels Mikrorefraktionsbestimmung 5.

Pepsin, titrimetrische Bestimmung 49.
Pflanzen, Bestimmung, des Schwefels 237; der Rohfaser 237.
Pflanzliche Stoffe, Bestimmung, des Gesamtschwefels 239; des anorganischen Schwefels 240.
Phosphatgehalt, Bestimmung in Superphosphatlösungen 236.
Phosphorsäure, Nachweis und Entfernung im Gang der qualitativen Analyse mittels Zirkonoxychlorids 144. – Abtrennung mittels Harzaustauschers (Wofatit) 2. – Nichtcitratlösliche Phosphorsäure, Bestimmung in Düngemitteln 236.
Phthalatharze, Analyse 72.
Phthalatharzlacke, Analyse 72.
Physiologisches Praktikum 79 [L].
Polarographie, Anwendung neuer Capillaren 201.
Polenske-Zahl, Nachprüfung 220.
Poliermittel, Eignungsprüfung 74.
Polybromide, Nachweis und Bestimmung in Ölen.
Praktikum, physiologisches 79 [L].

Praseodym, quantitative Bestimmung in Ceriterdengemischen auf optischem Wege (Betriebsmethoden) 97.
Preisausschreiben des Physikalischen Vereins in Frankfurt a. M., Bewerbungstermin 240.
Proteine, Bestimmung von Glucosamin 48.
Pyrethrumblüten, Wertbestimmung 240.

Qualitative Analyse, Entfernung der Phosphorsäure mittels Zirkonoxychlorids 144.
Qualitative chemische Analyse, Einführung 42 [L]. – Quantitative chemische Analyse, Praktikum 43 [L].
Quecksilber als Sperrflüssigkeit in der Gasanalyse, Einrichtungen für das Arbeiten mit Quecksilber im Laboratorium 199.

Rauchrohr für Mikro-Kjeldahl-Aufschlüsse 198.
Reaktionsgefäße für Druckversuche 199.
Refraktionen reiner Kohlenwasserstoffe, Zusammenstellung für den Gebrauch in der Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen 46.
Reichert-Meißl-Zahl, Nachprüfung 220.
Rhenium, Bestimmung in Molybdänglanz 146.
Roggenmehl, Nachweis in Weizenmehl 57. – Bestimmung neben Weizenmehl 58. – Bestimmung der Typenzugehörigkeit mittels des Mehlindikators nach E. Bauer 59. – Untersuchung mittels des Amylographen 61.
Roggenschleim, Bestimmung 58.
Rohfaser, Bestimmung in Pflanzenbestandteilen 237.
Rohöle, Nachweis von Sesamöl 77.
Rotenon, maßanalytische Bestimmung 150.
Rumpometer, Apparat zur Prüfung von Lackfilmen 66.
Ruthenium, Bestimmung kleiner Mengen 147.

Saatgutprüfung, Verwendung von Selen 239.
Säuregrad, Bestimmung im Mehl 59; – In Canadabalsam 229.
Salicylaldoxim, Reaktion mit Metallen 144.
Sauerstoff, Bestimmung 181; mit alkalischer Natriumhyposulfitlösung 182; mit Triacetyloxyhydrochinon 184; sehr kleiner Mengen durch Kumulation mit Mangan II-hydroxyd 184. – Bestimmung des Gehaltes in einer Wasserstoffperoxydlösung 190. – Bestimmung auf oxydimetrischem Wege (Abänderung des Verfahrens von L. W. Winkler 192. – Apparat zur Bestimmung des Sauerstoffs in der Luft 204.
Sauerteiggebäck, Unterscheidung von Hefeteiggebäck 57.
Saugpumpe, tragbare 146.
Schlamm, Bestimmung in oxydierten oder gebrauchten Motorölen 150.
Schliffverbindungen an Vakuumapparaten 197.
Schnellmethoden, analytische, in der Müllerei 57.
Schüttelmaschine 200.
Schuhkarton, Bestimmung des Kautschuks 235.
Schwefel, Bestimmung 147, 239. – Konduktometrische Bestimmung im Anschluß an die Verbrennung nach Grote und Krekeler 11. – Bestimmung in Pflanzen 237; in pflanzlichen und tierischen Stoffen 239. – Sulfidschwefel, Bestimmung in alkoholischen Lösungen neben anderen Schwefelverbindungen 147. – Apparatur zur serienweisen Bestimmung von Schwefel nach der Entwicklungsmethode 147. – Organisch gebundener Schwefel, Bestimmung 211.
Schwefelwasserstoffentwickler, automatischer 201.
Seidenfasern, Bestimmung des Fettgehaltes 155.
Seifen, glycerinhaltige, Bestimmung des Wassergehaltes 152.
Selen, Verwendung in der Saatgutprüfung 239.
Sesamöl, Nachweis in Rohölen 77.
Sicherheitspipette 41.
Silicaschalen, Verwendung bei der Bestimmung von Kali in Düngemitteln 236.
Sintereisen, Bestimmung nichtmetallischer Einschlüsse 44.
Sojaschrot, Bestimmung des Nichtproteinstickstoffs 56.
Spritzvorrichtung zur genauen Abmessung von Flüssigkeiten 36.
Stähle, schwach legierte, Bestimmung der nichtmetallischen Einschlüsse nach der Chlormethode 43.
Stärke, Bestimmung in Mehlen 60.
Stahl, Bestimmung der nichtmetallischen Einschlüsse nach der Chlormethode 43. – Legierter Stahl, maßanalytische Bestimmung von Mangan, Chrom und Nickel 146. – Unlegierter Stahl, Bestimmung des Aluminiums 123.
Stallmist, Untersuchung 236.
Standölfarbe, grüne, Analyse 73.

Stickstoff, Bestimmung nach Kjeldahl, Katalysator 212. – Bestimmung nach der Mikro-Dumas-Methode unter Benutzung der Pregl-Apparatur 212.
Substanzen, gepulverte, Bestimmung der Feuchtigkeit unter Anwendung dielektrischer Messungen 57. – Chlorhaltige Substanzen, Nachweis durch Tüpfelanalyse 149.
Sulfidbäder, Bestimmung des Alkaligehaltes 227.
Sulfone, Bestimmung des Schwefels 211.
Sulfoxyde, Bestimmung des Schwefels 211.
Superphosphat, Bestimmung des Phosphatgehaltes 236.

Tabelle der Refraktionen, Dispersionen und ähnlicher Eigenschaften reiner Kohlenwasserstoffe für den Gebrauch in der Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen 46.
Teigwaren, Bestimmung, des Kochwasserrückstandes 65; von anderen Mehlen als Weizenmehl 59.
Temperaturleitzahl, Bestimmung in Kunststoffen 227.
Textilien, Fäulnisschutz 225.
ThalliumI-Ion, konduktometrische Bestimmung, als Thalliumhalogenid 173; als Thallium-CalciumeisenII-cyanid 177.
Tiegel aus geschmolzener Magnesia, Herstellung 198.
Tierische Stoffe, Bestimmung, des Gesamtschwefels 239; des anorganischen Schwefels 240.
Tocopherole, Bestimmung 215.
Trinkwasser, Bestimmung der freien Kohlensäure 217. – Siehe auch Wasser.
Tüpfelanalyse, Anwendung zur Untersuchung von Heilmitteln 148.

Übergang der Diazogruppe in die Azogruppe, potentiometrische Bestimmung 48.
Überzüge, organische, Bestimmung der Durchlässigkeit 69.
Ultrafilter mit abgestufter Porosität 202.
Ultrazentrifuge 202.
Umkehrtitrationen 39.
Ungesättigte Bindungen organischer Stoffe, Bestimmung 52.
Unverseifbares, Bestimmung in Öl 78.
Uran, Bestimmung von Spuren im Karlsbader Sprudelsalz 218.
Ustilago Segetum Bull., Bestimmung im Mehl 61.

Vakuumventile, fettfreie 198.
Ventil mit selbsttätiger Regulierung 197.
Verbrennungsanlage zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in organischen Verbindungen 204; auf mikroanalytischem und halbmikroanalytischem Wege 207.
Verbrennungsgefäß zur Bestimmung von Kohlenstoff in organischen Verbindungen 210.
Vitamin A, Bestimmung nach Carr und Price 217. – Spektrophotometrische Bestimmung 217.
Vitamin C, Bestimmung mittels 2,6-Dichlor-phenolindophenols 216.
Vitamine, Bestimmung 215.
Vorerhitzer aus Kupferrohr 201.

Wägeröhrchen für flüchtige Flüssigkeiten zur Halbmikrobestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff nach Dumas 211.
Wärme, spezifische, Bestimmung in Kunststoffen 227.
Wärmedurchgangszahl, Bestimmung in Kleiderstoffen 226.
Wahlelektrode, Anwendung zur Bestimmung von Anionen in wäßriger Lösung 139.
Wasser, Bestimmung, im Mehl 59; in Getreide und Mehl (amtliche Methode) 56; im Brot 65; in glycerinhaltigen Seifen 152. – Genaue Bestimmung der freien Kohlensäure 167. – Untersuchung 217.
Wasserstoffperoxydlösung, Bestimmung des Sauerstoffgehaltes 190.
Wasserstrahlgebläse 200.
Weichmacher, Bestimmung in der Sicherheitsunterlage von Kinofilm 235.
Weizen, analytischer Fehler bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 56.
Weizen, Beurteilung beim Einkauf auf Grund der Untersuchung 57.
Weizenmehl, Nachweis von Roggenmehl 57. – Bestimmung, eines Gehaltes an Kartoffelmehl 58; der Typenzugehörigkeit mittels des Mehlindikators nach E. Bauer 59.
Weizenschrot, Untersuchung nach der Gärmethode 63.
Wofatit, Anwendung zur analytischen Abtrennung der Phosphorsäure 2.
Wolle, Trennung von Lanital 221.
Wollfaser, Bestimmung von Eulan 224.
Wolltuch, Bestimmung der Ursachen von Schädigungen 225.

Zellwolle, Herstellung und Auswertung von Aschenbildern 222.
Zuckerarten, Bestimmung im Brot 64.